

# Synthese, Charakterisierung und Metallierung von linearen und zyklischen Tetraphosliganden für Modellsysteme der Stickstoff-Fixierung

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
Christian Hoberg  
geboren in Otterndorf

Kiel  
2006



Referent/in: Prof. Dr. F. Tuczek

Korreferent/in: Prof. Dr. W. Bensch

Tag der mündlichen Prüfung: 14.11.2006

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 18.04.2007

Der Dekan



## Kurzdarstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Übergangsmetall-Phosphin-Komplexen, die Palladium, Nickel, Eisen, Kupfer und Molybdän enthalten. Als Liganden werden verschiedene bidentate sowie zyklische und lineare tetradentate Phosphine benutzt. Diese Komplexe werden durch Methoden wie NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie untersucht und charakterisiert.

Hintergrund ist hierbei die Nutzung der dargestellten Liganden in der Stickstoff-Fixierung. Dabei ist insbesondere die Untersuchung des tetradentaten Liganden 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundekan ( $prP_4$ ) zur Komplexierung zum Molybdän-bis-distickstoff- $prP_4$ -Komplex von Interesse. Weiterhin werden genauere Untersuchungen des Eisenthiocyanato- $prP_4$ -Komplexes durchgeführt.

Darauf aufbauend wurden verschiedene Möglichkeiten zur Bildung zyklischer, tetradentater Phosphin-Liganden untersucht, um aus diesen Liganden Molybdän-bis-distickstoff-Komplexe zu bilden, die für mehrere katalytische Protonierungs- und Reduktionsschritte des *Chatt*-Zyklus größere Stabilität besitzen. Vor diesem Hintergrund wurden Liganden dargestellt, welche sich an einem Metall-Komplex gebunden zyklisieren lassen. Hierbei wird das Metall lediglich als Templat benutzt und muss wieder entfernt werden, um den freien Ligand für Molybdän-Komplexe zu erhalten. Insbesondere wurden an Eisen zyklisierte Liganden und deren Vorstufen dargestellt und charakterisiert.

Um diese zyklischen Liganden zu erhalten, sind in erster Linie zwei verschiedene Ansätze verfolgt worden:

- die Zyklisierung von zwei koordinierten disekundären Phosphinen mit Hilfe von  $\alpha,\omega$ -Dihaloalkanen in basischem Medium.
- die Nutzung der Ringschlussmetathese (ring-closing-metathesis) an koordinierten 1,2-Bis(allylphenylphosphino)alkanen.

Zusätzlich sind vergleichend weitere Phosphin-Komplexe dargestellt worden, um die komplizierten NMR-Spektren mit den zahlreichen Signalen und Aufspaltungsmustern der Isomere der dargestellten Liganden sowie der entsprechenden Komplexe auszuwerten.



## Abstract

This thesis presents the synthesis of different complexes of transition metals like palladium, nickel, iron, copper and molybdenum. As ligands are used different phosphin-ligands, particularly with regard to the characterisation by NMR, IR and Raman spectroscopy.

Against the background of using the synthesized ligands for nitrogen fixation, especially the use of the linear and tetradentate phosphin ligand 1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundekane (*prP*<sub>4</sub>) and its complexes are in the focus of these thesis. In this case especially the characterisation of iron-thiocyanato-complexes is of interest in order to understand the different isomers of the ligands and their complexes.

Further in this thesis the possibility of using different cyclic and tetradentate phosphin-complexes is investigated to synthesize molybdenum-dinitrogen-complexes. These complexes are more stable concerning several steps of the *Chatt*-cycle. On this background ligands are made by using different metals as a template to get a preorganised structure for further reactions, building the cyclic ligand. Mainly the iron thiocyanato-complexes are investigated.

These goals can be achieved by two different approaches:

- to close the cycle by using two disecundary phosphines in a basic medium using  $\alpha,\omega$ -dihaloalkylenes
- using the ring-closing-metathesis of coordinated 1,2-bis(allylphenyl-phosphino)alkanes

Additionally different comparable phosphin-complexes are synthesised to analyse the partially complicated NMR-spectra with numerous signals of the different isomers and their complexes.





# Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
1.1	Technisches Verfahren: Haber-Bosch .....	2
1.2	Biologische Stickstoff-Fixierung .....	2
1.3	Nitrogenase.....	3
1.3.1	Fe-Protein der Nitrogenase .....	4
1.3.2	FeMo-Cofaktor des MoFe-Proteins .....	5
1.4	Modellsysteme für synthetische Stickstoff-Fixierung .....	6
1.4.1	Der <i>Thorneley-Lowe</i> -Mechanismus der Nitrogenase .....	7
1.4.2	<i>Chatt</i> -Zyklus .....	9
1.4.3	<i>Schrock</i> -Zyklus und Energieprofil .....	13
<b>2</b>	<b>SYNTHESE VON TETRADENTATEN PHOSPHIN-LIGANDEN.....</b>	<b>17</b>
2.1	Allgemeine Probleme und Gründe für die Synthese eines zyklischen P <sub>4</sub> -Liganden.....	17
2.2	Darstellung verschiedener sekundärer Phosphine.....	17
2.3	Tetradentate lineare Phosphin-Liganden .....	22
2.3.1	Phenylsubstituierte Tetrachos-Liganden.....	22
2.3.2	Methylsubstituierte Tetrachos-Liganden .....	26
2.4	Zyklische tetradentate Phosphin-Liganden.....	28
2.4.1	Allgemeine Überlegungen .....	28
2.4.2	Zyklokondensation.....	29
2.4.3	Ringöffnungs-Reaktionen .....	31
2.4.4	Templatreaktionen .....	32
2.4.5	Zyklisierung durch Ringschlussmetathese .....	36
2.4.6	Oxidative Kupplung zur Knüpfung von C-C-Bindungen in Phosphin-Liganden .....	40
2.4.7	Isomere eines zyklischen P <sub>4</sub> -Komplexes.....	41
2.4.8	Demetallierung.....	42
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>45</b>
3.1	Synthese zyklischer P <sub>4</sub> -Liganden ausgehend vom <b>mmpe</b> .....	46
3.1.1	Templatthesen mit Palladium .....	46
3.1.2	Synthese von Methanphosphonigsäure-diisopropylester .....	47
3.1.3	Synthese von Ethandylbis(methylphosphinsäure-isopropylester).....	48
3.1.4	Synthese von Bis-(monomethylphosphino)ethan ( <b>mmpe</b> ) .....	49
3.1.5	Synthese von Dichloro(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]tetra-phosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')palladium(II) ( <b>Pd(cyclo-et<sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>)</b> ) .....	50
3.2	Synthese von <b>mppe</b> -Komplexen.....	51
3.2.1	Synthese von (R,R)-(+/-)/(R,S)-1,2-Bis(monophenylphosphino)-ethan ( <b>mppe</b> ) .....	51
3.2.2	Synthese des Palladium( <b>mppe</b> ) <sub>2</sub> -Komplexes ( <b>Pd(mppe)<sub>2</sub></b> ).....	53
3.2.3	Synthese des Nickel( <b>mppe</b> ) <sub>2</sub> -Komplexes ( <b>Ni(mppe)<sub>2</sub></b> ) .....	54
3.2.4	Synthese des Nickel( <b>allylpe</b> ) <sub>2</sub> -Komplexes ( <b>Ni(allylpe)<sub>2</sub></b> ) .....	55
3.3	Synthese von Kupfer-Komplexen .....	56
3.3.1	Synthese von Trifluormethansulfonsäure Kupfer(I)salz Toluol-Komplex.....	57
3.3.2	Synthese von Kupfer(I)( <b>mppe</b> ) <sub>2</sub> -Triflat ( <b>Cu(mppe)<sub>2</sub></b> ).....	58

3.3.3	Synthese von 6,9,16,19-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydrodibenzol[ <i>f,n</i> ][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecan-kupfer(I)-triflat-Komplex ( <b>Cu(cyclo-<i>et</i><sub>2</sub>(<i>o</i>-xylol)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>)</b> ) .....	59
3.3.4	Synthese von 6,9,16,19-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydrodibenzol[ <i>f,n</i> ][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecan-6,9,16,19-tetraoxid .....	60
3.3.5	Synthese von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan Kupfer(I) Triflato-Komplex ( <b>Cu(cyclo-<i>et</i><sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>)</b> ) .....	61
3.3.6	Synthese von von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraoxid ...	61
3.3.7	Synthese von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan .....	62
3.3.8	Synthese von Cu(I)(dppe) <sub>2</sub> -Triflat .....	63
3.3.9	Demetallierung des Cu(I)cyclo- <i>et</i> <sub>2</sub> pr <sub>2</sub> P <sub>4</sub> mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	64
3.3.10	Synthese von 1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)ethan ( <b>Lippe</b> ) .....	65
3.3.11	Synthese von 1,2-Bis(allylphenylphosphino)ethan ( <b>Allylppe</b> ) .....	66
3.3.12	Synthese des Bis(1,2-bis(allylphenylphosphino)ethan)Kupfer(I)-Komplexes ( <b>Cu(allylppe)<sub>2</sub></b> ) ....	67
<b>3.4</b>	<b>Molybdän-Komplexe .....</b>	<b>68</b>
3.4.1	Synthese von Bis(acetonitril)tetrachloromolybdän(IV) .....	68
3.4.2	Synthese von Tetrachlorobis(thf)molybdän(IV) .....	69
3.4.3	Synthese von Trichlortris(thf)molybdän(III) .....	70
3.4.4	Synthese von 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan .....	71
3.4.5	Synthese von 1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)propan ( <b>Lipp</b> ) .....	72
3.4.6	Synthese von 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan, ( <b>prP<sub>4</sub></b> ) .....	73
3.4.7	Reduktion von MoCl <sub>3</sub> thf <sub>3</sub> mit Mg .....	74
3.4.8	Synthese eines Mo-Komplexes mit prP <sub>4</sub> .....	75
3.4.9	Reduktion mit Natrium-Naphthalin .....	76
3.4.10	Reduktion mit Zink .....	77
3.4.11	Reduktion des „Zn-Produktes“ mit Na/Hg .....	78
3.4.12	Synthese des <i>trans</i> -Bis-distickstoff-tetrakis-(diphenylmethylphosphino)-molybdän(0) .....	79
3.4.13	Versuche der Darstellung des Tetrakis(diphenylmethylphosphino)hydrazido(triflato)molybdän(IV) .....	80
3.4.14	Umsetzung in Lösung mit äquimolarer Menge Acetonitril .....	81
3.4.15	Ligandenaustausch von PPh <sub>2</sub> Me durch mppe .....	82
<b>3.5</b>	<b>Eisen-Komplexe .....</b>	<b>83</b>
3.5.1	Synthese von <i>trans</i> - und <i>cis</i> -α-Thiocyanato-1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecaneisen(II) ( <b>Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>prP<sub>4</sub></b> ) .....	83
3.5.2	Synthese von 1,2-Bis(allylphenylphosphino)ethan ( <b>Allylppe</b> ) .....	84
3.5.3	Synthese von Fe(II)(NCS) <sub>2</sub> (allylppe) <sub>2</sub> -Komplexen .....	85
3.5.4	Zyklisierung des Fe(II)(NCS) <sub>2</sub> (allylppe) <sub>2</sub> durch Grubbs-Katalysator .....	86
3.5.5	Synthese von Bis(1,2-Bis(monophenylphosphino)ethan)Eisen(II)thiocyanato-Komplexen ( <b>Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>(mppe)<sub>2</sub></b> ) .....	87
3.5.6	Synthese des von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan Eisen(II) Thiocyanato-Komplex ( <b>Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>cyclo-<i>et</i><sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub></b> ) .....	88
3.5.7	Demetallierung des Fe(II)(NCS) <sub>2</sub> cyclo- <i>et</i> <sub>2</sub> pr <sub>2</sub> P <sub>4</sub> mit Na/NH <sub>3</sub> (l) .....	89
3.5.8	Synthese von 6,9,16,19-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydrodibenzol[ <i>f,n</i> ][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecanFe(II)-Thiocyanato-Komplex ( <b>Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>cyclo-<i>et</i><sub>2</sub>xylol<sub>2</sub>P<sub>4</sub></b> ) .....	90
<b>4</b>	<b>DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>93</b>
<b>4.1</b>	<b>Ligandsynthesen .....</b>	<b>93</b>
4.1.1	Lippe .....	93
4.1.2	Lipp .....	94
4.1.3	mppe .....	97
4.1.4	Allylppe und Allylppe .....	100
4.1.5	prP <sub>4</sub> .....	104
4.1.6	Li <sub>2</sub> prP <sub>4</sub> .....	107
<b>4.2</b>	<b>Templatsynthesen .....</b>	<b>110</b>
<b>4.3</b>	<b>Nickel- und Palladium-Komplexe .....</b>	<b>111</b>

4.3.1	Palladium(mppe) <sub>2</sub> -Komplex .....	111
4.3.2	Nickel(mppe) <sub>2</sub> -Komplexe .....	114
4.3.3	Nickel(allylppe) <sub>2</sub> -Komplexe .....	116
<b>4.4</b>	<b>Molybdän-Komplexe .....</b>	<b>118</b>
4.4.1	Reaktionen mit dem Bis-(distickstoff)molybdän-Komplex ( <b>Mo(PMePh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> ) .....	119
4.4.2	Mo(0) <i>pr</i> P <sub>4</sub> -Komplexe .....	121
4.4.3	Zweikerniger Molybdänkomplex .....	122
4.4.4	Reduktion mit Zink .....	127
4.4.5	Reduktion des durch Zink reduzierten Komplexes mit Na/Hg zu Mo(0)( <i>pr</i> P <sub>4</sub> ) .....	128
4.4.6	Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (allylppe) <sub>2</sub> -Komplexe .....	132
<b>4.5</b>	<b>Kupfer-Komplexe .....</b>	<b>133</b>
4.5.1	Kupfer(I)Trifluormethansulfonsäure .....	133
4.5.2	Kupfer(mppe) <sub>2</sub> -Komplex .....	134
4.5.3	Kupfer(I)cyclo- <i>et</i> <sub>2</sub> ( <i>o</i> -xylol) <sub>2</sub> P <sub>4</sub> .....	136
4.5.4	Kupfer(I)(cyclo- <i>et</i> <sub>2</sub> <i>pr</i> <sub>2</sub> P <sub>4</sub> )-Komplex ( <b>Cu(I)cyclo-<i>et</i><sub>2</sub>(<i>o</i>-xylol)<sub>2</sub>P<sub>4</sub></b> ) .....	137
4.5.5	Demetallierung des Kupfer-Komplexes .....	139
4.5.6	Reduktion des Phosphinoxids .....	142
4.5.7	Kupfer(dppe) <sub>2</sub> -Komplex .....	143
4.5.8	Oxidation des koordinierten 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethans .....	145
4.5.9	Kupfer(allylppp) <sub>2</sub> -Komplexe .....	146
4.5.10	Zusammenfassung der Ergebnisse der Kupfer-Komplexe .....	148
<b>4.6</b>	<b>Eisenthioyanato-Komplexe .....</b>	<b>150</b>
4.6.1	Eisen(NCS) <sub>2</sub> <i>pr</i> P <sub>4</sub> .....	151
4.6.2	Eisen(NCS) <sub>2</sub> -Komplexe mit zyklischen Phosphin-Liganden .....	154
4.6.3	Eisen(NCS) <sub>2</sub> (allylppp) <sub>2</sub> .....	168
4.6.4	Ringschlussmetathese .....	172
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>175</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>179</b>
<b>7</b>	<b>KRISTALLOGRAFISCHER ANHANG .....</b>	<b>181</b>
<b>8</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>197</b>



# 1 Einleitung

Der Nobelpreis in Chemie wurde 1918 an Fritz Haber für die bis heute wichtigste Methode zur Synthese von Ammoniak aus den Elementen vergeben. 1931 erhielt Carl Bosch für seine Forschungsergebnisse im Bereich der Hochdrucksynthesen den Nobelpreis für Chemie. Die auf dieser Grundlage basierende Synthese ist nach wie vor die wichtigste Methode zur Darstellung von Ammoniak. Bis heute wird nach diesem sogenannten Haber-Bosch-Verfahren die Ammoniaksynthese großtechnisch durchgeführt.

Die Produktion von Ammoniak ist in den letzten 50 Jahren stark angestiegen. Ammoniak wird vor allem für die Düngemittelindustrie und als Grundchemikalie für die chemische Industrie benötigt, aber auch für die Sprengstoffindustrie wird im großen Maßstab Ammoniak verbraucht. Um diese Bedürfnisse zu erfüllen, werden nahezu 2 % des Weltenergieverbrauches für die Produktion von Ammoniak aufgewendet. Übliche Bedingungen liegen bei 400 - 500 °C und einem Druck von ca. 200 bar. Selbst diese drastischen Bedingungen und die Anwendung von auf Eisen basierenden Katalysatoren führen lediglich zu einer Ausbeute um 50 %.

Andererseits gibt es sogenannte Knöllchenbakterien, die an den Wurzeln von Leguminosen leben und den in der Umgebungsluft befindlichen Stickstoff zu Ammoniak reduzieren. Das gelingt ihnen bei Normalbedingungen unter Zuhilfenahme von Enzymen. Das bedeutet, dass innerhalb dieser aktiven Enzyme die Aktivierungsenergie herabgesenkt ist, und dadurch ohne entsprechend hohe Energie bzw. hohen Druck die erwünschte Reaktion ablaufen kann.

Diese Wirkungsweise der Bakterien zu verstehen, nachzuvollziehen und möglicherweise in die Verbesserung eines Katalysators zu übertragen würde daher für die chemische Industrie einen immensen Kostenvorteil bedeuten.

Aus dieser Interessenslage hat sich ein Forschungsgebiet entwickelt, das verschiedene Modellsysteme als Grundlage nimmt, um nachzuvollziehen und zu verstehen, unter welchen Bedingungen die Darstellung vom Ammoniak weniger energieintensiv funktionieren könnte.

### **1.1 Technisches Verfahren: Haber-Bosch**

Das *Haber-Bosch*-Verfahren ist bis heute das am weitesten verbreitete Verfahren, um großtechnisch Ammoniak herzustellen. Um die starke Dreifachbindung mit einer Energie von 942 kJ/mol des Stickstoffs zu brechen, ist eine hohe Aktivierungsenergie von 230 kJ/mol nötig.<sup>1</sup> Da die Gesamtreaktion exotherm ( $\Delta H = -46$  kJ/mol) ist, und die Reaktion der Gase zu einer Volumenverringerung führt, würde man mit fallender Temperatur und steigendem Druck aus thermodynamischer Sicht eine Verbesserung der Ausbeute erwarten, da nach dem Prinzip von *Le Chatelier* in einem solchen Fall die Reaktion auf die Seite des Produkts gedrängt wird. Die Aktivierungsenergie muss aber zunächst überwunden werden, um die Reaktion zu starten. Es sind außer den hohen Drücken zwischen 200 und 300 bar auch noch Temperaturen von 400 - 500 °C nötig. Diese Temperaturen erhöhen einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit, gehen aber andererseits mit einer Verringerung der Ausbeute einher. Das macht eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur unwirtschaftlich. Insgesamt ist unter diesen Bedingungen eine Ausbeute von 35 % erreichbar.<sup>1</sup> Weiterhin ist der Einsatz eines Katalysators notwendig. Der auf Eisenbasis ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird mit Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  zusammengeschmolzen) hergestellte Katalysator führt zu einer dissoziativen Adsorption der Ausgangsstoffe. Diese erzwungene Spaltung der Molekülbindungen ermöglicht die Reaktion der Atome, die in dieser Form miteinander reagieren können und Ammoniak bilden.

### **1.2 Biologische Stickstoff-Fixierung**

Was für den Menschen die Durchführung einer aufwendigen und teuren Reaktion bedeutet, wird von der Natur in einem ähnlich großem Maßstab vorgemacht. Stickstoff ist für die Bildung von sehr vielen Biomolekülen ein wichtiges Element. Als Beispiele sind hier Aminosäuren oder Nucleotide zu nennen. Der zu 78 % in der Luft vorhandene Stickstoff ist für das Wachstum von Pflanzen nicht unmittelbar nutzbar. Somit sind Pflanzen auf das Stickstoffvorkommen in Form verschiedener Ammonium-Salze oder Nitrite und Nitrate in ihrer unmittelbaren Umgebung angewiesen. Da diese Salze nur begrenzt zur Verfügung stehen, sind die Pflanzen auf einen natürlichen Kreislauf angewiesen, in dem der freie Stickstoff der Luft zu

Ammoniak reduziert wird. Diese Aufgabe wird z.B. von Bakterien (Prokaryonten) oder Cyanobakterien (Blaualgen) übernommen. Diese Lebewesen sind oft in direkter Nähe zu Pflanzen angesiedelt und leben mit ihnen in einer Symbiose. Hierbei sind als die bekanntesten stickstoffreduzierenden Bakterien die Knöllchenbakterien (Rhizobien) der Leguminosen (Klee, Lupinen) zu nennen. Diese Pflanzen werden von der Landwirtschaft gezielt in bestimmten Fruchtfolgen angebaut, um den Stickstoffgehalt des Bodens auf natürlichem Wege zu erhöhen. Bei diesen Bakterien handelt es sich um sehr spezialisierte Lebewesen, die in einer Symbiose auf die jeweils anderen Lebewesen angewiesen sind. Die Rhizobien leben zunächst in Form schleimiger Fäden als Fäulnisbewohner (Saprophyten) im Erdboden und dringen in die Wurzelhaare der Leguminosen ein. In der Zelle werden sie von einem zellulosehaltigen Infektionsschlauch umhüllt. Dieser durchwächst die Wurzelhaare und Rindenzellen, während sich die eingeschlossenen Bakterien im Inneren des Wirts vermehren. In tetraploiden Rindenzellen verlassen die Bakterien den Schlauch. Auf das Austreten der Bakterien reagieren die Zellen mit Vergrößerung und Teilung, wobei die Wurzelknöllchen entstehen, die mit bloßem Auge sichtbar sind und den Bakterien den Namen gegeben haben.

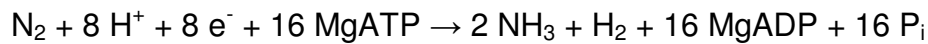
In diesem Stadium sind die Bakterien zu verzweigten und stark vergrößerten Bakteroiden aufgebläht und beginnen erst in diesem Zustand mit der Stickstoff-Fixierung. Sie sterben bald darauf ab und werden mit Hilfe von Lysosomen verdaut. In dieser Symbiose stellen die Bakterien der Pflanze den Stickstoff in einer Form zur Verfügung, welche zur Synthese von Proteinen verwendet werden kann. Als Gegenleistung versorgt die Pflanze die Bakterien mit Energie in Form von Kohlenhydraten und ATP aus dem Citratzyklus.

### **1.3 Nitrogenase**

Die in Kapitel 1.2 aufgeführten Reaktionen finden in den Bakterien mit Hilfe von bestimmten Enzymen statt. Das aktive Zentrum in der Stickstoff-Fixierung und dessen Reduktion stellt die Nitrogenase in Verbindung mit der Dinitrogenase-Reduktase dar. Dies sind sauerstoffempfindliche Enzyme, die Strategien entwickelt haben, welche mindestens in direkter Umgebung für sauerstofffreie Rahmenbedingungen sorgen. Das ist einerseits in einem anaeroben Lebensraum

möglich, andererseits können Bakterien, die unter aeroben Bedingungen leben müssen, das aktive Zentrum der Dinitrogenase-Reduktase von dem Photosynthese-System II und der Nitrogenase, an der Stickstoff fixiert wird, trennen, um so einen Sauerstoffausschluss zu erreichen. Das ist von entscheidender Bedeutung, weil die Halbwertszeit der Dinitrogen-Reduktase an Luft lediglich 30 Sekunden beträgt, wohingegen die Halbwertszeit der Nitrogenase 10 Minuten beträgt.

Die molybdänhaltige Nitrogenase besteht aus Metalloproteinen, die jeweils zwei Metall-Schwefel-Cluster enthalten, einem eisenhaltigem Fe-Protein (zwei Untereinheiten) und dem MoFe-Protein (vier Untereinheiten). Sie ist in der Lage, elementaren Stickstoff nach folgender Gleichung zu reduzieren:<sup>2</sup>



Wie diese Reaktion stattfindet, wird in den nächsten Kapiteln beschrieben.

### 1.3.1 Fe-Protein der Nitrogenase

Das Fe-Protein (die Dinitrogenase-Reduktase) ist aus zwei gleichen Untereinheiten aufgebaut. Diese zwei  $\alpha$ -Untereinheiten sind über einen  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster verbunden. Jede der beiden Untereinheiten bestehend aus neun  $\alpha$ -Helices und acht  $\beta$ -Faltblättern ist über die Thiolatgruppen der Cysteine 132 und 97 mit den Eisenatomen des  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Clusters verbunden.<sup>3</sup>

Das Fe-Protein weist zwei ATP-Bindungsstellen auf, welche *Walker* Motive genannt werden. Die räumliche Struktur ähnelt der Struktur anderer nucleotidbindender Proteine. Der  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster des Fe-Proteins durchläuft einen Einelektronen-Redox-Zyklus zwischen den Oxidationszuständen  $\text{II}^+$ ,  $\text{I}^+$  und 0 und gehört als Elektronentransferprotein zu der Klasse der Ferredoxine.<sup>4</sup> Neben dem Redoxverhalten des Fe-Proteins ist auch die Fähigkeit, sowohl im oxidierten als auch im reduzierten Zustand ein MgATP- bzw. MgADP-Molekül an jeder Untereinheit zu binden, charakteristisch.



### 1.3.2 FeMo-Cofaktor des MoFe-Proteins

Das MoFe-Protein ist ein Tetramer bestehend aus vier Untereinheiten, von denen jeweils zwei gleich aufgebaut sind (zwei  $\alpha$ - und zwei  $\beta$ -Untereinheiten). Die nicht identischen Untereinheiten bilden je ein  $\alpha\beta$ -Dimer, von denen jeweils zwei zu dem  $(\alpha\beta)_2$ -Tetramer verbunden sind. Jedes Dimer besteht aus zwei unterschiedlichen Metallclustern, dem P-Cluster und dem Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoCo).

Der P-Cluster, bestehend aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen, ist über jeweils drei Cysteinreste an die beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten gebunden. Die Funktion des P-Clusters ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird vermutet, dass er im Elektronentransfer zwischen dem Fe-Protein und dem FeMoCo eine Rolle spielt.<sup>5</sup>

Einkristallstrukturanalysen des FeMo-Proteins von *Azobacter vinelandii* und *Clostridium pasteurianum* zeigen, dass der FeMo-Cofaktor aus einem Molybdän-, sieben Eisen- und neun Schwefelatomen sowie einem zweizählig an das Molybdän gebundenen Homocitrat und einem lange Zeit unidentifizierten zentralen Atom „X“ besteht.<sup>6</sup> Neue Röntgenstrukturdaten mit verbesserter Auflösung haben ergeben, dass es sich aufgrund der Elektronendichte um ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatom handeln muss.<sup>7</sup> Die Vermutungen, dass es sich bei diesem Atom um ein aus dem reduzierten Stickstoff stammendes N-Atom handelt, konnten nicht bestätigt werden.<sup>8</sup>

Der FeMoCo kann aus dem Enzym strukturell intakt extrahiert werden und hat in diesem dithionitreduzierten Zustand einen ungewöhnlichen  $S = 3/2$  Spinzustand. In isolierter Form ist er allerdings funktionell inaktiv, d.h. der Cluster besitzt ohne Proteinumgebung keine katalytische Aktivität. Es konnte bisher nicht geklärt werden, wie der Stickstoff vom FeMoCo gebunden wird. Hierzu gibt es verschiedene Vermutungen. Einerseits könnte die Bindung an den Eisenatomen in einer *edge-on*-Koordination über eine  $Fe_4$ -Seite des FeMoCo stattfinden.<sup>9</sup> Andererseits kann die Koordination über eine *end-on*-Verknüpfung am Molybdän stattfinden.<sup>10</sup>

Daraus ist ersichtlich, dass der Eisen-Molybdän-Cofaktor das reaktive Zentrum des Enzyms sein müsste. Der Cofaktor ist in der Lage, unter Bildung von zwei Molekülen Ammoniak und einem Molekül Wasserstoff elementaren Stickstoff zu binden, zu protonieren und zu reduzieren. Vermutlich ist die Bildung von Wasserstoff eine Voraussetzung für die Bindung von elementarem Stickstoff. Außerdem erfordert jede Elektronenübertragung vom Fe- zum MoFe-Protein die Hydrolyse zweier Moleküle

MgATP zu MgADP. Liegen physiologisch nicht optimale Bedingungen vor, kann sich die Bildung von Wasserstoff zum Teil drastisch erhöhen.

Der FeMo-Cofaktor ist aber nicht nur in der Lage, molekularen Stickstoff zu fixieren und katalytisch umzuwandeln, sondern auch andere meist Stickstoff enthaltende Substrate zu einer Reaktion zu bringen.<sup>11</sup> Das sind Verbindungen, die funktionelle Gruppen, wie z.B. N-N-, N-O-, NC- oder C-C-Doppel- oder Dreifach-Bindungen enthalten.

Weitere Abbauprodukte wie Acetylen werden allerdings ausschließlich durch Molybdän enthaltende Nitrogenasen reduziert. Hydrazin dagegen ist ein sehr schwaches Nitrogenase-Substrat und wird zu Ammoniak reduziert. Aufgrund der schwachen Affinität des Enzyms gegenüber Hydrazin wird vermutet, dass es aus diesem Grund nicht als Intermediat bei der Stickstoffreduzierung auftritt.

CO und NO werden nicht reduziert. Sie wirken als Inhibitoren für alle Substrate außer für Protonen, welche auch in Gegenwart von CO zu Wasserstoff reduziert werden können.<sup>12</sup>

### **1.4 Modellsysteme für synthetische Stickstoff-Fixierung**

Der Einfluss der verschiedenen Modellsysteme auf die Dreifachbindung des koordinierten Stickstoffs ist sehr verschieden. Generell wird eine grobe Einteilung von sehr schwach aktivierten Systemen über stark aktivierte Systeme bis hin zu extrem stark aktivierten Systemen gemacht.

Diese Aktivierung äußert sich in der Aufweitung der Dreifachbindung zu einer Doppelbindung und einer weiteren Vergrößerung der Bindungslänge, die einer Einfachbindung entsprechen würde oder sogar darüber hinaus.

Je nach Aktivierung der Dreifachbindung des Stickstoffs ist eine Protonierung und Reduktion des Stickstoffs möglich.

Ein Beispiel für ein sehr schwach aktiviertes System ist der *end-on* gebundene Stickstoff an einem Eisen-bis(diphenylphosphino)ethan-Komplex.

Wird als Zentralatom eines *end-on* koordinierten Stickstoffs Molybdän oder Wolfram und als Ligand verschiedene ein- oder zweizählige Phosphin-Liganden benutzt, spricht man von mäßig aktivierten Systemen. Hierbei liegt zwar noch eine Dreifachbindung vor, sie ist aber bereits aufgeweitet.

Bei einem *end-on* koordinierten Titan-Komplex kann man bereits von einem stark aktivierten System sprechen, weil die ursprüngliche Dreifachbindung von der Länge her einer Doppelbindung entspricht.<sup>13</sup>

Als Beispiel für ein sehr hoch aktiviertes System kann man einen *side-on* koordinierten Zirkonium-Komplex<sup>14</sup> aufführen, bei dem die Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen im Komplex nur noch einer Einfachbindung entspricht.

Zu den extrem stark aktivierten Systemen gehören die von *Schrock*<sup>15</sup>, *Cummins*<sup>16</sup> und *Cloke*<sup>17</sup> entwickelten Molybdän(III)-Komplexe, welche in der Lage sind die N-N-Bindung zu spalten.

Das Ziel dieser Modellsysteme liegt darin, durch Zusatz von Protonierungs- und Reduktionsmitteln (z.B. Chromocen)<sup>15</sup> in einem Kreislauf den Stickstoff zu koordinieren und schrittweise abwechselnd zu protonieren und zu reduzieren, um Ammoniak zu erzeugen.

### 1.4.1 Der *Thorneley-Lowe*-Mechanismus der Nitrogenase

Der *Thorneley-Lowe*-Reaktionsmechanismus der Nitrogenase wird durch den Fe-P-Zyklus und den Mo-Fe-Zyklus beschrieben. Dabei handelt es sich um eine Serie stufenweiser Einelektron/Einprotonen-Übertragungen vom Fe-Protein auf das MoFe-Protein.<sup>18,19</sup>

Einer weiteren Theorie zufolge kann die Elektronenübertragung auch in Zwei-Elektronen-Übertragungsschritten verlaufen.<sup>20</sup>

#### **Fe-P-Zyklus:**

Der Fe-P-Zyklus lässt sich durch vier Teilschritte beschreiben:

- (1) das vom Ferredoxin reduzierte Fe-Protein, welches zwei gebundene MgATP trägt, bildet zuerst mit dem MoFe-Protein den Nitrogenase-Komplex. Nur dieser spezifische Komplex ermöglicht die Reduktion des MoFe-Proteins,
- (2) dann wird ein Elektron auf die Dinitrogenase (FeMo-Protein) übertragen, begleitet von der Hydrolyse zweier ATPs; dabei spielt die Hydrolyse der beiden ATPs eine wesentliche Rolle,

- (3) das Fe-Protein wird anschließend wieder vom MoFe-Protein abgespalten. Bei diesem Vorgang handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Nitrogenase-Reaktion.
- (4) Das Fe-Protein wird wieder reduziert und kann den Zyklus nach Austausch des MgADP gegen MgATP erneut durchlaufen. Bei der Reduktion eines Moleküls Stickstoff zu zwei Molekülen Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung eines Moleküls Wasserstoff werden insgesamt acht Elektronen benötigt; der Fe-P-Zyklus muss hierfür also achtmal durchlaufen werden.

### Mo-Fe-Zyklus:

Der Mo-Fe-Zyklus beschreibt die Kinetik der Umsetzung des Stickstoffs am MoFe-Protein und ist in Abbildung 1-1 dargestellt. Dieser Mechanismus wurde ebenfalls von *Thorneley* und *Lowe* vorgeschlagen. Das abgebildete Reaktionsschema basiert auf Untersuchungen an funktionalen Modellverbindungen und kinetischen Messungen.<sup>21</sup>

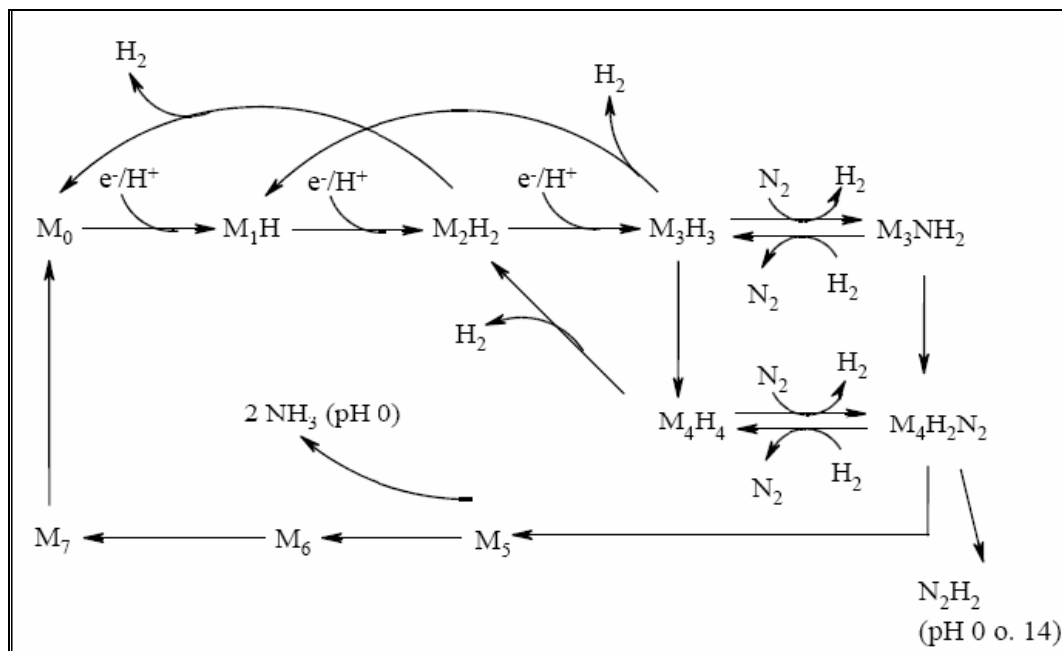


Abbildung 1-1: Protonierungs- und Reduktionsschema nach *Thorneley-Lowe*.

Die Darstellung bezieht sich auf die  $\alpha\beta$ -Untereinheit des MoFe-Proteins. Das M steht dabei für eine  $\alpha\beta$ -Untereinheit. Die Anzahl der übertragenen Elektronen werden durch den Index beschrieben. Aus dem Schema wird ersichtlich, dass nach drei oder

auch vier aufeinander folgenden Ein-Elektronen-Schritten, gefolgt von einer Protonenübertragung, überhaupt erst ein Stickstoff-Molekül gebunden wird. Es wird angenommen, dass das MoFe-Protein erst dann in der Lage ist den Stickstoff zu binden. Dies geschieht unter Abspaltung von Wasserstoff. Die Isolierung von Hydrazin und Diazen bei einer Unterbrechung des Nitrogenase-Zyklus und dessen Protonierung unterstützt diese Theorie. Als Folgeprodukt kann bei pH 0 oder 14 Hydrazin isoliert werden.

Nach Abspaltung des ersten Moläquivalents Ammoniak können ausgehend von der Nitrido-Stufe weitere Elektronen- und Protonenübertragungen über Imido- ( $\text{NH}^{2-}$ )- und Amido- ( $\text{NH}_2^{2-}$ )-Komplexe zu dem Amin-Komplex führen, der dann das zweite Moläquivalent Ammoniak abspaltet.

### 1.4.2 *Chatt*-Zyklus

Wie die Koordination des Stickstoffs im FeMoCo stattfindet und die weiteren Reaktionen ablaufen steht im Mittelpunkt der Arbeiten verschiedener Forschungsgruppen. Es muss ein Modellsystem gefunden werden, welches die verschiedenen als Zwischenprodukte auftretenden Intermediate darstellt und die Bindungsverhältnisse und Strukturen untersuchen lässt. Es ist zwischen einem symmetrischen und asymmetrischen Reduktionsweg zu unterscheiden. Symmetrisch bedeutet eine *side-on*-Koordination<sup>22</sup> des Stickstoffs, wohingegen unter asymmetrisch eine *end-on*-Koordination zu verstehen ist.

Bei den *end-on*-gebundenen Stickstoff-Komplexen, bei denen als Zentralatom Molybdän oder Wolfram vorliegt, handelt es sich, wie bereits erwähnt, um mäßig aktivierte Komplexe. Durch die Koordination eines Stickstoffs an ein Metall bildet sich an dem  $\beta$ -Atom (dem nicht gebundenen) eine negative Partialladung, wodurch eine Protonierung des  $\beta$ -Stickstoffs möglich wird.

Die aufeinander folgenden Einfachprotonierungen dieses Komplexes führen schrittweise über die Diazenido-, Hydrazido- und Hydrazidium-Zwischenstufen zur Spaltung der N-N-Bindung. Sämtliche der aufgeführten Intermediate konnten bisher isoliert und charakterisiert werden, wobei der im *Chatt*-Zyklus aufgeführte Hydrazido-Komplex aktuelleren Erkenntnissen nach als Isodiazen-Komplex bezeichnet werden muss, weil es sich hier um einen neutralen Liganden handelt.<sup>22, 23</sup>

Die im nächsten Schritt stattfindende N-N-Bindungsspaltung führt zu einem Äquivalent Ammoniak. Gleichzeitig bildet sich der Nitrido-Metall-Komplex ( $M \equiv N$ ). Um zu den nächsten Intermediaten zu gelangen, wird wieder stufenweise vom Nitrido über die Imido-, Amido- und Amino-Zwischenstufen reduziert und protoniert. Auf der Amino-Stufe wird das zweite Äquivalent Ammoniak abgespalten und ein neues Molekül Stickstoff kann gebunden werden, wodurch der Zyklus geschlossen ist.

Bis zu welcher Stufe die Protonierung möglich ist und welche Zwischenprodukte jeweils isoliert werden können, ist sowohl von den jeweils verwendeten Modellkomplexen als auch vom Protonierungsreagenz abhängig.

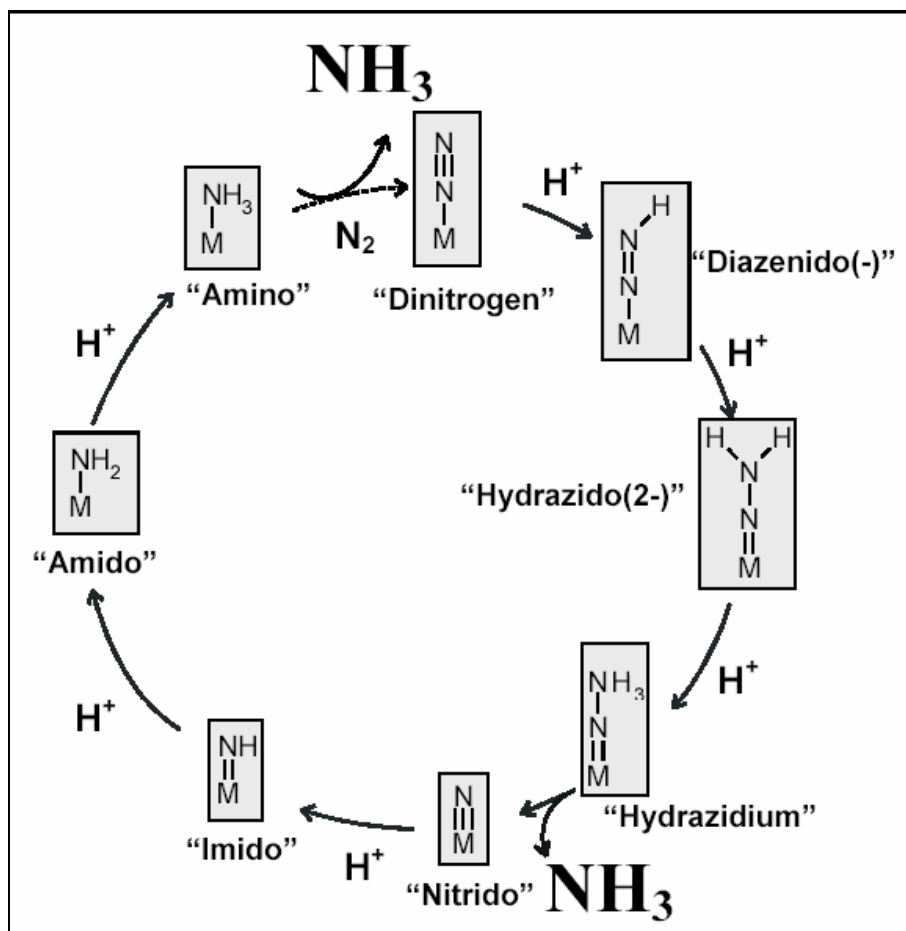


Abbildung 1-2: Protonierungs- und Reduktionsschema aufgestellt nach Chatt.

Ein Problem des synthetischen Durchlaufs dieses Zykluses besteht unter anderem in den Austauschprozessen des zum Stickstoff *trans*-ständigen Liganden. Ausgehend vom Molybdän- oder Wolfram-bis(distickstoff)-Komplex wird bei der Protonierung einer der Stickstoff-Liganden ausgetauscht. Dies geschieht durch die konjugierte Base der eingesetzten Säure (z.B.  $F^-$  in  $HF_4$ ). Gegen einen solchen Austausch des

*trans*-Liganden sind lediglich die *trans*-Nitril-Stickstoff-Komplexe stabil.<sup>24</sup> Diese Eigenschaft des *trans*-Liganden ist für das Design eines über den gesamten Reduktionszyklus intakten Systems von großer Bedeutung.

Auch die Art der verwendeten Phosphin-Liganden kann ein besonderes Problem bedeuten, was im Folgenden ausgeführt werden soll. Dabei ist eine Einteilung der Phosphin-Liganden in ein- und mehrzählige Liganden nötig, welche jeweils Aryl-, Alkyl- oder gemischte Aryl- und Alkyl-Reste besitzen können.

Sehr auffällig ist, dass sich besonders die reinen Alkylphosphine anders als entsprechende gemischte Phosphine verhalten. Bei den einzähligen Phosphin-Komplexen lässt sich aus den gemischt-substituierten Phosphinen durch einfache Zugabe von Schwefelsäure zu dem Stickstoff-Komplex Ammoniak und als Nebenprodukt Hydrazin herstellen.<sup>23b</sup> Bei dieser Reaktion sind keine Zwischenprodukte isolierbar, was aber generell für Stickstoff-Komplexe mit einzähligen Phosphin-Liganden gilt.

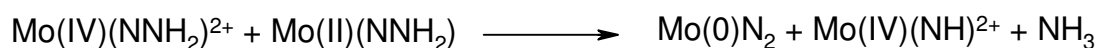
Die Bildung von Ammoniak wird in diesen Systemen beobachtet, wenn wenigstens zwei einzählige Phosphine vorhanden sind und sauerstoffhaltige Lösungsmittel verwendet werden oder Oxo-Anionen die Reduktion unterstützen. Ausgehend von einem  $\text{NNH}_2$ -Intermediat muss weitere Elektronendichte vom Metall in den Liganden transferiert werden. Dies kann durch Verlust eines Phosphins und Koordination eines starken  $\pi$ -Donors begünstigt werden.

Im Vergleich zu gemischten Aryl-Alkyl-Phosphinen lässt sich der Stickstoff-Molybdänkomplex mit Trimethylphosphin ( $\text{PMe}_3$ ) nicht vergleichbar herstellen.<sup>25</sup> Bei diesen Komplexen ist die Einhaltung der Reaktionsbedingungen extrem wichtig. Die Reduktion funktioniert nicht mit Na/Hg, sondern es muß mit Natrium-Sand reduziert werden. Als Nebenprodukt entsteht weiterhin der  $\text{MoCl}(\text{N}_2)(\text{PMe})_4$ -Komplex.

Weiterhin wurde durch die Behandlung von  $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$  mit wasserfreier HCl der Komplex  $[\text{WCl}(\text{NNH}_3)(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}_2$  isoliert und mit Hilfe von Kristallstrukturen und NMR-Spektroskopie charakterisiert.<sup>26</sup> Hierbei wurde entdeckt, dass diese Verbindung aufgrund von sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen als Dimer vorliegt, bei dem zwei Kationen über die Cl-Anionen verbrückt sind. Diese starke Wechselwirkung der  $\text{NNH}_3$ -Einheit mit  $\text{Cl}^-$ , die Unlöslichkeit der Substanz in dem verwendeten Lösungsmittel sowie die stärkere Bindung von  $\text{PMe}_3$  an das Metallzentrum sind dafür verantwortlich, dass kein N-N-Bindungsbruch stattfindet und dieses Intermediat isoliert werden kann.

Ebenso verhalten sich Komplexe mit koordinierten zweizähligen Phosphinen, an denen man je nach vorhandenem Rest (Alkyl oder Aryl) eine unterschiedliche Reaktivität findet. Eine N-N-Bindungsspaltung findet in Komplexen mit diesen Liganden nicht statt, so dass stabile Intermediate isoliert werden können. Die oben erwähnte Abdissoziation des Phosphins ist bei diesen Chelat-Liganden nicht möglich. Den Bis-(distickstoff)wolfram-Komplex mit dem arylsubstituierten zweizähligen Phosphin 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) kann man mit  $\text{HBF}_4$  zu dem Isodiazon-Intermediat  $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$  protonieren.<sup>27</sup> Durch die Deprotonierung kann die Diazenido-Zwischenstufe erhalten werden. Eine Reaktion bis zur  $\text{NNH}_3$ -Stufe ist hier nicht möglich. Diese Stufe ist jedoch in Verbindungen mit dem Koliganden 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan (depe) durch eine Reaktion mit  $\text{HBF}_4$  zu erreichen.<sup>28</sup>

Das Betrachten der einzelnen auftretenden Intermediate bedeutet für eine zyklisch verlaufende Reaktion der Molybdän oder Wolfram Diphos-Komplexe natürlich, dass immer mehrere verschiedene Intermediate nebeneinander vorliegen können. Diese intramolekularen Reaktionen stellen ein weiteres Problem dar, welches es zu berücksichtigen gilt. Als Beispiel findet auf der  $\text{Mo(IV)(NNH}_2\text{)}^{2+}$ -Stufe eine unerwünschte Reaktion mit dem  $\text{Mo(II)NNH}_2$ -Intermediat statt, welches eine Zweielektronen-Reduktion erfahren hat (nach folgender vereinfachten Gleichung).



Ähnliche Kreuzreaktionen gibt es auch zwischen zwei Intermediaten bei  $\text{Mo(IV)}$ -Imido-Komplexen mit deren entsprechenden  $2e^-$ -Derivaten und zwischen  $\text{Mo(IV)/(II)NNH}_2$ -Intermediaten mit der Imido-Spezies.<sup>29</sup>



### 1.4.3 Schrock-Zyklus und Energieprofil

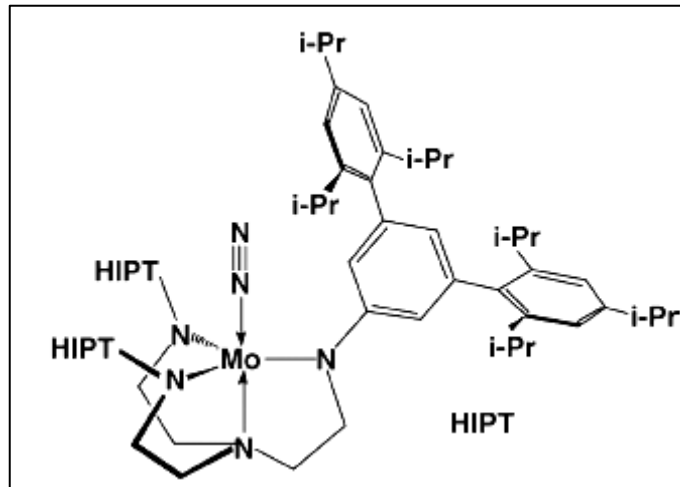


Abbildung 1-3: HIPT-Komplex im Schrock-Zyklus.

Mit dem in Abbildung 1-3 gezeigten Distickstoffmolybdän-Komplex ist es *Schrock et al.* gelungen einen über mehrere Zyklen intakten Katalysator für die synthetische Stickstoff-Fixierung zu entwickeln.<sup>15</sup> Der von *Schrock* gefundene Reaktionszyklus leitet sich von den schon länger bekannten Molybdän(III)-Komplexen mit dem anionischen Liganden  $[(ArNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$  ab.

*Cummins* und *Schrock* entdeckten, dass sich diese Systeme zu dem zweikernigen Komplex  $[ArN_3N]Mo-N=N-Mo[ArN_3N]$  verbinden, welcher unter N-N-Spaltung zu zwei Nitrido-Komplexen reagiert. Um diese Dimerisierung zu verhindern modifizierten *Schrock et al.* diesen Liganden so, dass eine maximale sterische Abschirmung eine Zusammenlagerung der Monomere nicht mehr ermöglicht. Auf diesem Weg entstand der Ligand  $[HIPTN_3N]^{3-}$  (**H**exa-**I**so-**P**ropyl-**T**erphenyl-**N**<sub>3</sub>**N**, Abbildung 1-3). Neben der sterischen Abschirmung verbessert der  $[HIPTN_3N]^{3-}$ -Ligand auch die Löslichkeit seiner Komplexe in den gängigen Lösungsmitteln.

Es wird der in Abbildung 1-4 dargestellte Zyklus durchlaufen. Die Zwischenstufen enthalten Molybdän in Oxidationsstufen zwischen +3 bis +6. Das Molybdänzentrum befindet sich während der gesamten Reaktion in einer trigonal bipyramidalen Konfiguration und durchläuft mehrere Schritte, in denen jeweils ein Proton und ein Elektron übertragen werden. Als Reduktionsmittel dient Decamethylchromocen ( $[Cr(\eta^5-C_5Me_5)_2]$ ) und als Protonenquelle eine Lösung von {2,6-Lutidinium}{BAR'<sub>4</sub>} ( $Ar' = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ ) in Heptan.

Die gebildeten Zwischenstufen, die in diesem Zyklus durchlaufen werden, gleichen denen, die aus dem *Chatt*-Zyklus bereits bekannt sind. Aus der Molybdän-Stickstoffverbindung (**1**) in Abbildung 1-4 entsteht durch eine Einprotonen-Einelektronen-Addition zuerst der Molybdän(IV)-NNH-Komplex (**2**), der durch Protonierung zum Mo(VI)-Hydrazido-Komplex (**3**) weiterreagiert. Die drei genannten Verbindungen sind entweder mittels Kristallstrukturanalyse oder NMR-Spektroskopie charakterisiert und eindeutig identifiziert worden.<sup>30</sup> Für die beiden folgenden Schritte werden eine Einprotonen- und eine Einelektronen-Übertragung angenommen. Eine eindeutige Zuordnung konnte hier allerdings noch nicht durchgeführt werden.

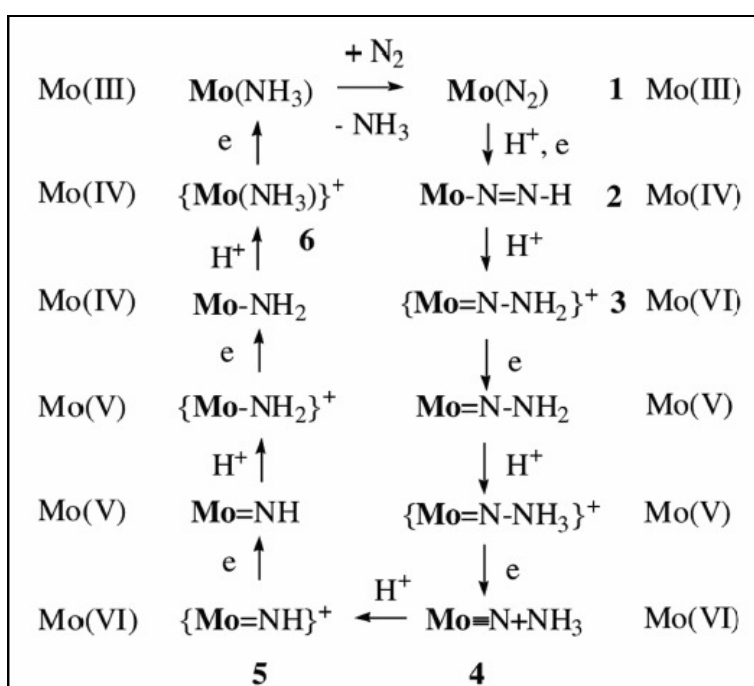


Abbildung 1-4: Schematischer Überblick der Reduktions- und Protonierungsschritte des Schrock-Zyklus.

Die nächsten eindeutig identifizierten Stufen sind die Verbindung  $\{\text{HIPTN}_3\text{N}\}\text{Mo(VI)N}$  (**4**), sowie ein durch Protonierung entstandenes Folgeprodukt  $\{\text{HIPTN}_3\text{N}\}\text{Mo(VI)NH}$  (**5**). Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die Nitrido- und Imido-Zwischenstufen.

Nach diesen Zwischenstufen folgen weitere Einelektronen-Reduktionen/Einprotonen-Übertragungen, in denen die Amido- und Amino-Komplexe gebildet werden, bevor der Molybdän-Komplex schließlich den Ammoniak-Liganden verliert und ein neues Stickstoff-Molekül gebunden wird.

Inzwischen wurden sämtliche für diesen Zyklus denkbaren Zwischenstufen und Intermediate berechnet und ein Energieprofil aufgestellt, welches auch theoretisch die von *Schrock* durchgeführten Schritte bestätigt.<sup>31</sup>

Ein Problem des *Schrock*-Zyklus stellt die Brønstedt-Basizität der Amid-Liganden dar, wodurch der Komplex zerstört wird und lediglich sechs Durchläufe möglich waren. Das bedeutet, dass auch weiterhin Phosphin-Liganden für die Stickstoff-Fixierung von Interesse sind.

Daher beschäftigt sich die hier vorliegende Arbeit auch sehr weitgehend mit der Darstellung verschiedener Phosphine und deren Komplexe, um weitergehende Informationen aus Modellsystemen für die Stickstoff-Fixierung ziehen zu können.



## 2 Synthese von tetradentaten Phosphin-Liganden

Wie in der Einleitung aufgeführt wurde ist es für die Stickstoff-Fixierung von entscheidender Bedeutung verschiedene Phosphin-Komplexe darzustellen. Dafür sind verschiedene Phosphin-Liganden darzustellen. Diese Hintergründe werden in diesem Kapitel erläutert.

### **2.1 Allgemeine Probleme und Gründe für die Synthese eines zyklischen $P_4$ -Liganden**

Aus diesen in der Einleitung aufgeführten Problemen ergibt sich das Ziel der Synthese eines Bis-(distickstoff)molybdän-Komplexes mit polydentaten Phosphin-Liganden, um zu erreichen, dass bei dem wiederholten Durchlauf der verschiedenen Protonierungs- und Reduktionsschritte der Komplex stabil bleibt. Dazu kann ein Komplex mit einem linearen, tetradentaten Liganden beitragen und als weiterer Schritt kann ein entsprechender Komplex mit einem zyklischen, tetradentaten Liganden diese Stabilität nochmals verbessern. Somit muss mit dem  $prP_4$ -Ligand versucht werden, einen Distickstoff-Komplex zu bilden. Außerdem müssen verschiedene Möglichkeiten untersucht werden, einen zyklischen Phosphin-Liganden darzustellen. In erster Linie sind Templatsynthesen als geeignetes Mittel zu nennen, um dieses Ziel zu erreichen. Zusätzlich soll aber auch durch die Bildung von Ringschlüssen mittels Ringschlussmetathese eine Methode entwickelt werden, um aus Phosphin-Liganden direkt am Molybdän eine Zyklisierung durchzuführen. Es besteht jeweils die Möglichkeit die Zyklisierung am Molybdän bzw. Wolfram durchzuführen oder den Liganden mittels anderer Metalltemplate zu bilden und im nächsten Schritt (nach der Freisetzung des Liganden) eine Koordination mit den stickstoffbindenden Metallen zu erreichen.

### **2.2 Darstellung verschiedener sekundärer Phosphine**

Die reduktive Spaltung von P-C-Bindungen in Aryl-, Alkyl- oder gemischten Alkyl-Aryl-Phosphinen steht im Mittelpunkt des Interesses vieler Veröffentlichungen. Dieses Interesse bezieht sich im Wesentlichen auf das Verständnis des mechanistischen Aspekts dieser Reaktion. Hierbei bietet die Funktionalisierung der

Phenylringe in Triphenylphosphinanaloga eine gute Möglichkeit, verschiedene Einflüsse zu untersuchen. Das Augenmerk wird vorwiegend auf die Reaktion der tertiären Phosphine mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak ( $\text{Na} / \text{NH}_3$ ) bei  $-78^\circ\text{C}$  bzw. auf die Reaktion von Lithium in thf ( $\text{Li} / \text{thf}$ ) gerichtet. Es werden auch andere Metalle wie Kalium oder Raney-Nickel benutzt, um einen Bindungsbruch durchzuführen.<sup>32</sup> Eingesetzt wird das Kalium als Komplex, in welchem es durch einen zyklischen Ether ( $\text{K} / \text{Dioxan}$ ) koordiniert wird.<sup>33</sup> Bei Verwendung von Kalium verläuft die Reaktion üblicherweise etwas langsamer, was zu unterschiedlichen Nebenprodukten führt. Die Nebenprodukte können von den verwendeten Phosphinen, den entstehenden Phosphiden und deren Reaktion mit den verwendeten Lösungsmitteln abhängen.<sup>34</sup> Eine Stimulierung der Reaktion mittels Ultraschall kann die Reaktionen beschleunigen, indem die Lithiumspäne von einer passivierenden Lithiumnitridschicht befreit werden und damit eine größere reaktive Oberfläche aufweisen.<sup>35</sup> Das Lithiumnitrid bildet sich schon bei Zimmertemperatur in der Anwesenheit von Distickstoff.

Die resultierenden sekundären Phosphide bzw. die korrespondierenden sekundären Phosphine sind Schlüsselintermediate für die Synthese von gemischt funktionalisierten Phosphinen. Dies gilt sowohl für mono- als auch für bidentate Phosphine.

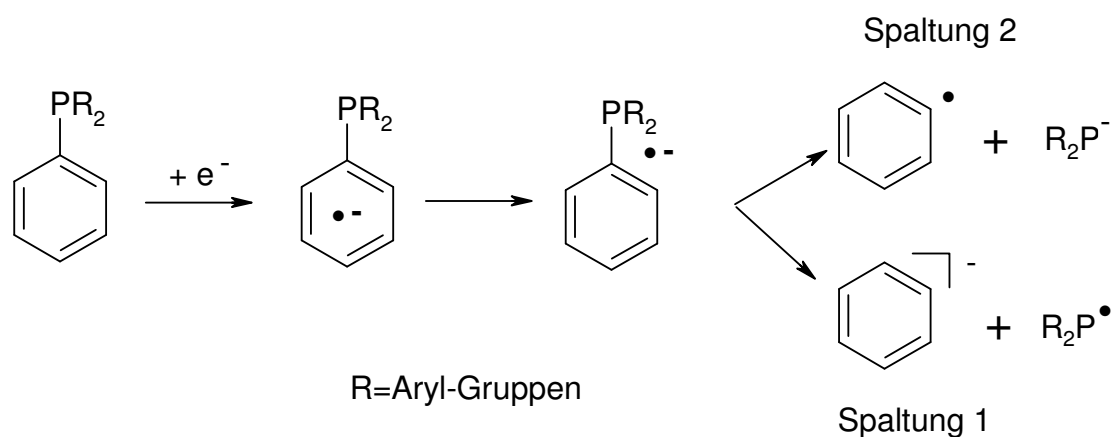
Gemischte Phosphine mit einer Diphenylphosphineinheit werden üblicherweise in einer Eintopfreaktion in flüssigem Ammoniak mit Natrium dargestellt.<sup>36</sup> Die Stufe der Umsetzung vom Natrium zum Natrium-diphenylphosphid wird eindeutig durch einen Farbumschlag angezeigt (s.u.).<sup>37</sup> Das bei dieser Reaktion durch die Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  entstandene Natriumamid, welches als Nebenprodukt entsteht, kann durch die Addition von Protonen zerstört werden. Üblicherweise wird zu diesem Zweck Ammoniumchlorid verwendet.

Theoretisch wird der reduktive Bindungsbruch einer Kohlenstoff-Phosphorbindung als ein Zweistufen-Prozess behandelt.<sup>38</sup> Der erste Schritt ist der Transfer eines Elektrons von dem Reduktionsmittel in das LUMO (das  $\pi^*$ -Orbital), was zu einem Radikal-Anion führt. Der zweite Schritt wird dadurch bestimmt, dass das Elektron aus dem  $\pi^*$ -Orbital in das  $\sigma^*$ -Orbital der C-P-Bindung überführt wird und ein labiles radikalisiertes Anion entsteht.<sup>38</sup> Das Anion wird dann gespalten und es bilden sich ein Radikal und ein Anion.

Das Elektron kann nicht direkt in das  $\sigma^*$ -Orbital gelangen. Somit kann ein Trialkylphosphin nicht durch Na/NH<sub>3</sub> gespalten werden.

Wie der Bindungsbruch stattfindet, hängt von der Elektronegativität der PR<sub>2</sub>-Gruppe (R=Aryl, Alkyl) ab. Bei der ersten Spaltung (Abbildung 2-1) bildet sich ein negativ geladener Phenylring und ein radikalischer Phosphinrest.<sup>39</sup> Bei der zweiten möglichen Spaltung bildet sich umgekehrt ein radikalischer Phenylring und ein geladenes Phosphid.<sup>40</sup>

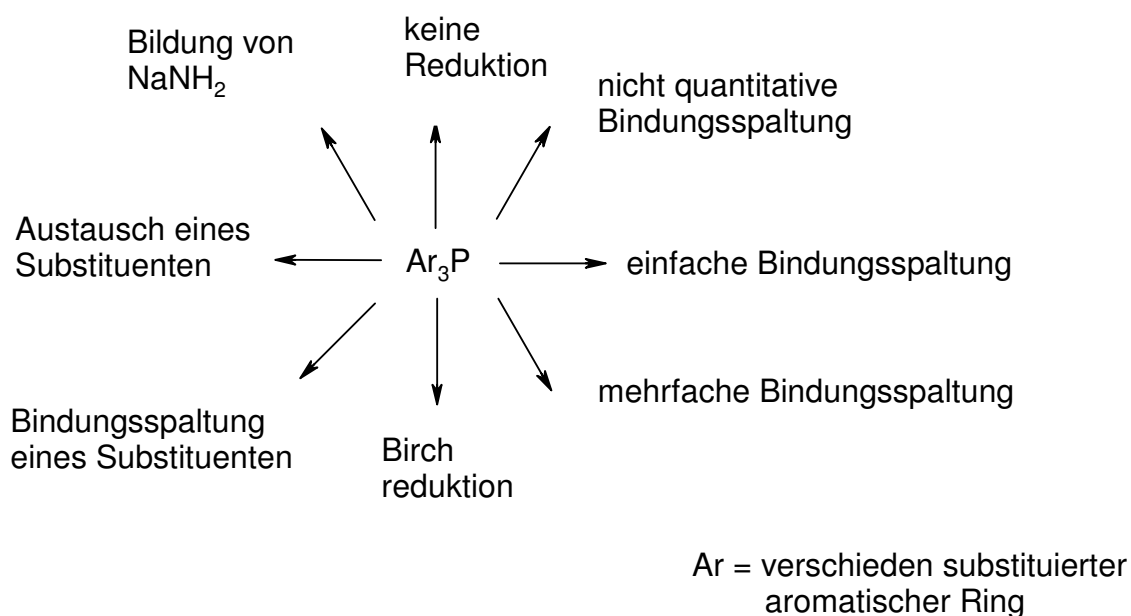
Hieraus ist abzuleiten, dass die Lage des  $\pi^*$ -Orbital eine entscheidende Rolle für den Mechanismus und die gesamte Reaktion spielt. Liegt die Energie des Orbitals zu hoch, findet keine Reaktion statt. Sollte das Orbital nur einen kleinen Anteil an dem *ipso*-Kohlenstoff besitzen oder sollte sich ein großer Abstand zwischen dem  $\pi^*$ - und dem  $\sigma^*$ -Orbital befinden, ist mit einer geringen Spaltungsrate zu rechnen.



**Abbildung 2-1: Radikalische C-P-Spaltung.**

Spektroskopische Untersuchungen haben diesen Einfluss des *ipso*-Kohlenstoffs durch verschiedene Untersuchungen an disubstituierten Phenylringen dargelegt, einerseits durch Spaltungsreaktionen an Anisol, andererseits durch verschiedene Birch-Reduktionen.<sup>41, 42</sup>

Um den Einfluss von verschiedenen Substituenten am Phenylring der zu spaltenden Bindung zu untersuchen, wurden umfangreiche Synthesen und *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt.<sup>36</sup> Dabei ergaben sich insgesamt acht verschiedene mögliche Reaktionswege. Hierbei wurde die Bindungsspaltung in der Regel mit Na / NH<sub>3</sub> bei - 78 °C initiiert. Wenn unter diesen Bedingungen keine Reaktion stattfand, wurde als stärkeres Reduktionsmittel Lithium in thf bei Raumtemperatur verwendet.



**Abbildung 2-2: Übersichtsschema der verschiedenen möglichen Reaktionswege.**

Dass unter diesen Bedingungen verschiedene Bindungsbrüche stattfinden können, wurde für die bidentalen Liganden verschiedener Form von Bis(diphenylphosphino)methan über das entsprechende Ethan, Propan und Butan bis hin zum Bis-(diphenylphosphino)pentan untersucht.<sup>43</sup> Hierbei hat sich gezeigt, dass auch die Alkyl-Brückenlänge zwischen den Phosphoratomen einen Einfluss auf die Position des Bindungsbruchs hat. Aus Abbildung 2-3 ist zu erkennen, dass bei kurzen verbrückenden Alkyleinheiten eine  $\text{P-C}_{\text{alkyl}}$ -Spaltung stattfindet und bei einer  $\text{CH}_2$ -Anzahl von drei bis fünf ausschließlich ein  $\text{P-C}_{\text{aryl}}$ -Bindungsbruch zu beobachten ist.<sup>44</sup> Befindet sich eine Ethylengruppe zwischen den beiden Phosphoratomen entsteht ein Gemisch, was bedeutet, dass in diesem Fall beide Reaktionswege möglich sind.

Für den Reaktionsweg **1** in Abbildung 2-3 wurde  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2^-\text{Li}^+$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{PEt}$  nach der Protonierung als ein weiteres Produkt erwartet, welches aber nicht nachgewiesen werden konnten. Es wird also angenommen, dass das Anion zu  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  und Ethylen zerfällt. Vorwiegend wurde hier die Umsetzung von dppe mit Lithium zu mppe untersucht, da bisherige Darstellungsmethoden aufwendig und nur mit schlechten Ausbeuten möglich waren.<sup>45</sup>



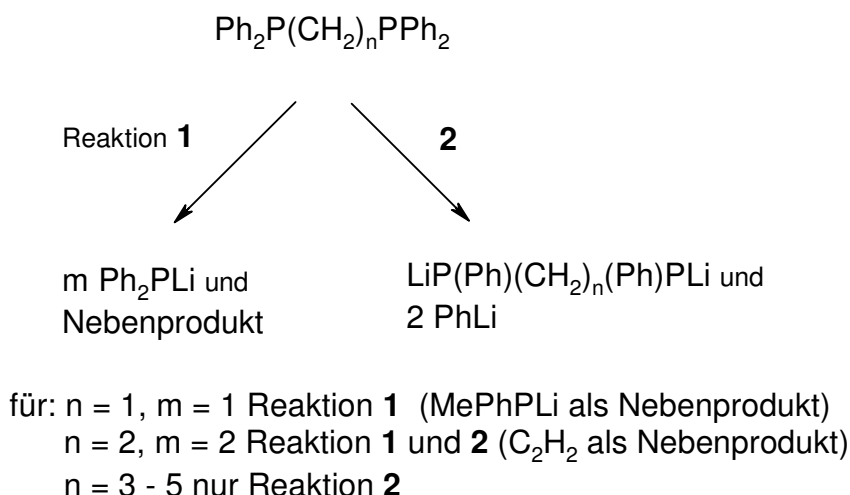


Abbildung 2-3: Mögliche Reaktionswege der Bindungsspaltung.

Desweiteren wurde festgestellt, dass die Reaktionsprodukte entscheidend von der Reaktionszeit und der eingesetzten Menge des Edukts abhängen.

Weiterhin sind die sekundären Diphosphide extrem reaktiv. Der Versuch das  $\text{LiPh}$  mit Hilfe von *tert*-Butylchlorid aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, führte nicht wie erwartet, zu der erwünschten Reaktion. Im Gegensatz zu diesem Ansatz bildete sich aus dem Diphosphid ein mit *tert*-Butyl substituiertes Diphosphin. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass ein Anion durch eine Phenylgruppe besser stabilisiert werden kann als durch eine Methylgruppe. Ebenso verhält es sich im Vergleich zwischen Methyl- und Ethyl- bis hin zu Propyl- und noch längeren Alkylketten, die ein zunehmend größeres Vermögen aufweisen, diese Anionen zu stabilisieren.

Weitergehende ESR-Untersuchungen an diesen Substanzen und deren Reaktionen haben gezeigt, dass sich während der Reaktion Spezies der Form  $\text{R}_2\text{P}^-\text{Li}^+$  durch überschüssiges Lithium zu  $\text{R}_2\text{P}^{2-}(\text{Li}^+)_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{Ph}$ ) umwandeln können.<sup>46</sup> Diese Radikale sind die einzig mögliche spinaktive Spezies in der Lösung. Diese kurzlebigen radikalischen Dianionen scheinen sich lange in intermolekularen Reaktionen fortzupflanzen.<sup>46</sup> Diese Radikale sind vermutlich auch der Grund für die charakteristische rote Farbe, die bei dieser Art von Reaktionen immer zu beobachten ist. Daraus ergibt sich, dass geringe Temperaturen die Bildung des  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  unterdrücken und die Synthese von z.B. mppe bei  $0^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 200 Stunden zu guten Ausbeuten von 80 % führt.<sup>47</sup> Zu einer etwas schlechteren Ausbeute bei geringerem Zeitaufwand führt ein konzentriertes Reaktionsgemisch in thf, welches über 3 h unter Rückfluss erhitzt wird. Das Lithium wird abfiltriert und über

Nacht fällt das Phosphid aus. Durch eine Zugabe von Ammoniumbromid wird die Reaktion gequencht und die Ausbeute beträgt 65 %.<sup>48</sup>

## 2.3 Tetradentate lineare Phosphin-Liganden

Wie schon in der Einleitung angeführt wurde, sind verschiedene tetradentate, lineare Phosphin-Liganden bekannt. Auch verschiedene Komplexe mit Übergangsmetallen wurden synthetisiert und untersucht. Die Eigenschaften und Komplexe dieser Liganden werden in diesem Kapitel eingehend beschrieben.

### 2.3.1 Phenylsubstituierte Tetracos-Liganden

Ein linearer, tetradentater Phosphin-Ligand 1,1,4,7,10,10-Hexaphenyl-1,4,7,10-tetracospha-decan (Tetracos-I) wurde erstmalig von *King* und *Kapoor* durch Reaktion von 1,2-Bis(phenylphosphino)ethan (**mppe**) mit Diphenylvinylphosphin in Anwesenheit von Kalium-*tert*-butoxid erhalten.<sup>45c</sup>

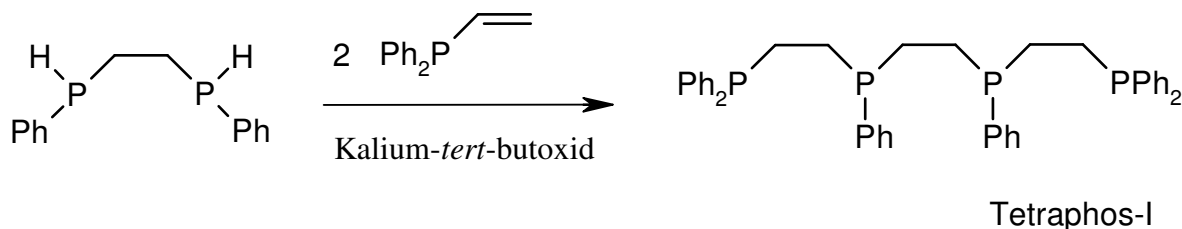
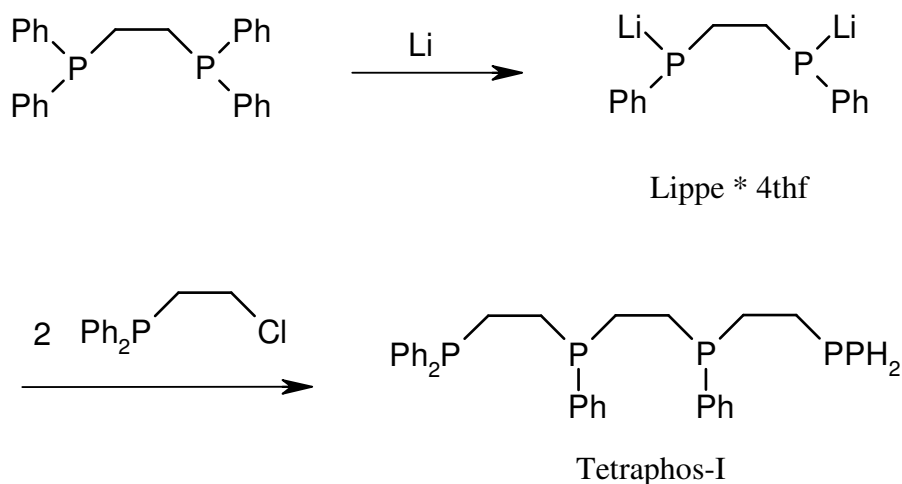


Abbildung 2-4: Syntheschema des Tetracos-I.

Einen alternativen Syntheseweg durch Umsetzung des Dilithiumdiphosphids (Lippe·4 thf) mit zwei Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) wurde von *Morris et al.* publiziert, wodurch die Ausbeute an Tetraphos-I erhöht werden konnte.<sup>49</sup>



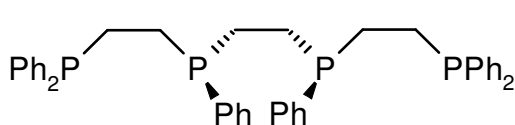
**Abbildung 2-5: Alternativer Syntheseweg zum Tetraphos-I.**

Verschiedene Komplexe mit Schwerpunkt auf Eisen(II) und späten Übergangsmetallen als Zentralion wurden untersucht.<sup>50</sup> Allerdings gelang es bislang nicht, einkernige Molybdän oder Wolfram-Komplexe dieser Liganden herzustellen, um sie als ein Modellsystem für die Stickstoff-Fixierung zu untersuchen. Einzig mehrkernige Molybdän-Komplexe konnten synthetisiert werden.<sup>51</sup>

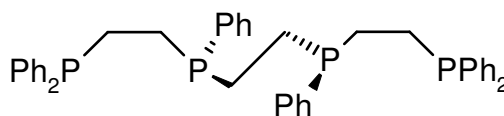
Um den Einbau des im Vergleich zu Eisen(II) größeren Molybdän(0)-Atoms zu ermöglichen, bietet es sich an, einen Tetraphos-Liganden zu nutzen, in dem eine oder mehrere Alkylbrücken um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verlängert werden. Als möglicher geeigneter Ligand erscheint der Tetraphos-Ligand 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan ( $\text{prP}_4$ ), dessen mittlere Kohlenstoffbrücke, zwischen den beiden asymmetrischen Phosphoratomen um eine  $\text{CH}_2$ -Einheit verlängert ist, als beim Tetraphos-I Abbildung 2-5. Dieser Ligand wurde nicht sehr weitreichend untersucht und fand ebenfalls bisher keine Verwendung in der Stickstoff-Fixierung.<sup>52</sup>

Die folgenden allgemeinen Bemerkungen über Isomeren und Koordinationsmöglichkeiten lassen sich auf die beiden aufgeführten tetradentaten Phosphin-Liganden anwenden, weil beide jeweils zwei asymmetrische Phosphoratome besitzen, welche zwischen den beiden endständigen Phosphoratomen angeordnet sind. Von dem Tetraphos-I-Liganden existieren zwei isomere Formen, da durch die Synthese an jedem Phosphor ein Chiralitätszentrum entstanden ist. Das führt zu

*meso*-(*S,R*- bzw. *R,S*-Form) und *rac*-(*S,S*- bzw. *R,R*-Form) Isomeren wie in Abbildung 2-6 zu erkennen ist. In der *rac*-Form zeigt jeweils einer der beiden Phenylringe der asymmetrischen Phosphoratome nach oben bzw. unten, während bei der *meso*-Form beide Phenylringe in die gleiche Richtung zeigen. Aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen bei der Synthese von *Morris et al.* wurde ein Verhältnis der beiden Isomere des Tetraphos-I von 70% *meso* zu 30% *rac* beobachtet.<sup>49</sup>



*meso*-Tetraphos-I

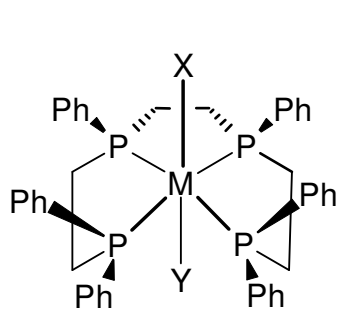


*rac*-Tetraphos-I

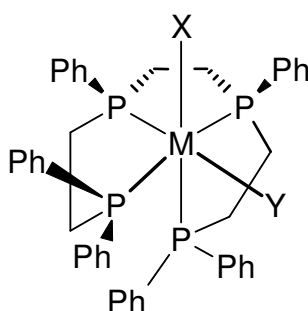
**Abbildung 2-6: Isomere des Tetraphos-I.**

Wenn mit diesem Liganden oktaedrische Komplexe gebildet werden, können sie verschiedene Diastereomere bilden. Diese möglichen diastereomeren Formen werden mit *cis-α*, *cis-β* oder *trans* bezeichnet Abbildung 2-7.

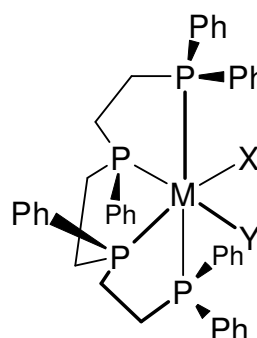
Die *trans*- und *cis-β*-Konfigurationen werden sowohl von dem *rac*-Tetraphos-I Liganden als auch von dem *meso*-Tetraphos-I gebildet. Oktaedrische Komplexe mit dem *meso*-Tetraphos-I Liganden nehmen ausschließlich die *trans*- oder *cis-β*-Konfiguration ein, da die *cis-α*-Koordination aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Somit ist das *cis-α*-Diastereomer nur von dem *rac*-Isomer zu beobachten.



*trans*  
*meso/rac* Ligand



*cis-β*  
*meso/rac* Ligand



*cis-α*  
*rac* Ligand

**Abbildung 2-7: Tetraphos-I-Komplexe.**

Eine interessante Eigenschaft der *trans*-Struktur ist die unterschiedliche Umgebung der axialen Liganden. Hier ist der axiale Ligand X von vier Phenylgruppen umgeben (in *meso-trans*), wohingegen Y nur zwei Phenylgruppen in direkter Nachbarschaft hat (Abbildung 2-7). Dies zeigt sich in der Kristallstruktur des Komplexes *trans*-[FeH(N<sub>2</sub>)(tet-I)]X, der bei der Umsetzung der fünffach-koordinierten Komplexe der Form [FeX(tet-I)]<sup>+</sup> (X=Cl, Br, I) mit Natriumborhydrid in Anwesenheit von Stickstoff entsteht.<sup>53</sup> Unter gleichen Reaktionsbedingungen, aber unter Ausschluss von Stickstoff, bildet sich der entsprechende fünffach-koordinierte Komplex [FeH(tet-I)]X.<sup>50d</sup>

Der *prP*<sub>4</sub> Ligand, der sich vom Tetraphos-I-Liganden durch die zentrale Propylengruppe unterscheidet, wurde zuerst von *Daniel L. DuBois et al.* durch radikalische Reaktion aus Diphenylvinylphosphin und 1,3-Bis-(monophenylphosphino)propan (mPPP) erzeugt und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Allerdings wurden die beiden Isomere *meso* und *rac* nicht getrennt.<sup>52b</sup> Die einzigen weitergehenden Untersuchungen an Verbindungen des *prP*<sub>4</sub>-Liganden wurden durch *John M. Brown et al.*, der für den Liganden einen neuen Syntheseweg vorschlug, an Rhodium-Oktadien-Komplexen durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass der *prP*<sub>4</sub> Ligand in Verbindung mit Rhodium im Gegensatz zum Tetraphos-I-Liganden mehrkernige Metall-Komplexe bildet.<sup>52a</sup> Zur Charakterisierung und genaueren Untersuchung des in der Stickstoff-Fixierung noch unbekannten *prP*<sub>4</sub>-Liganden wurden Kristalle eines Thiocyanat-Eisenkomplexes hergestellt und untersucht.<sup>54</sup> Hierbei wurden die *cis*- und *trans-rac*-Isomere des Komplexes getrennt und als *trans*-[Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>(*rac-prP*<sub>4</sub>)] bzw. *cis*-[Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>(*rac-prP*<sub>4</sub>)] kristallisiert. Der *rac*-Ligand koordiniert im *trans*-Fall vierfach in äquatorialer Position eines Oktaeders, während die Rhodanid-Liganden N-gebunden auf den axialen Plätzen sitzen. Die Konfiguration der Substituenten an den asymmetrischen P-Atomen ist *R,R*. Der zweite *rac*-Komplex zeigt im Hinblick auf die N-gebundenen Rhodanid-Ionen eine *cis*-Konfiguration mit einem Rhodanid in der äquatorialen Ebene und einem in axialer Position. Die Konfiguration der asymmetrischen P-Atome ist hier *S,S*. Weiterhin wurden an den genannten *prP*<sub>4</sub>-Komplexen Isotopensubstitutionen mit <sup>15</sup>N-angereichertem Rhodanid durchgeführt. Dadurch wurden sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum Isotopenshifts beobachtet. Es handelt sich im IR-Spektrum um die  $\nu_{as}(\text{CN})$ -Bande bei 2099 cm<sup>-1</sup>, welche durch die Isotopensubstitution auf 2071 cm<sup>-1</sup>

verschoben wird. Die  $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Schwingung wird durch die Beteiligung des Stickstoffs  $^{15}\text{N}$ -empfindlich (818 auf  $807\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_{\text{as}}(\text{FeN})$  liegt bei  $433$  bzw.  $426\text{ cm}^{-1}$ . Im FT-Ramanspektrum konnten die entsprechenden symmetrischen Gegenstücke bei  $2105/2075\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ ),  $819/806\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{CS})$ ) sowie bei  $475/466\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{FeN})$ ) identifiziert werden.<sup>55</sup>

## 2.3.2 Methylsubstituierte Tetraphos-Liganden

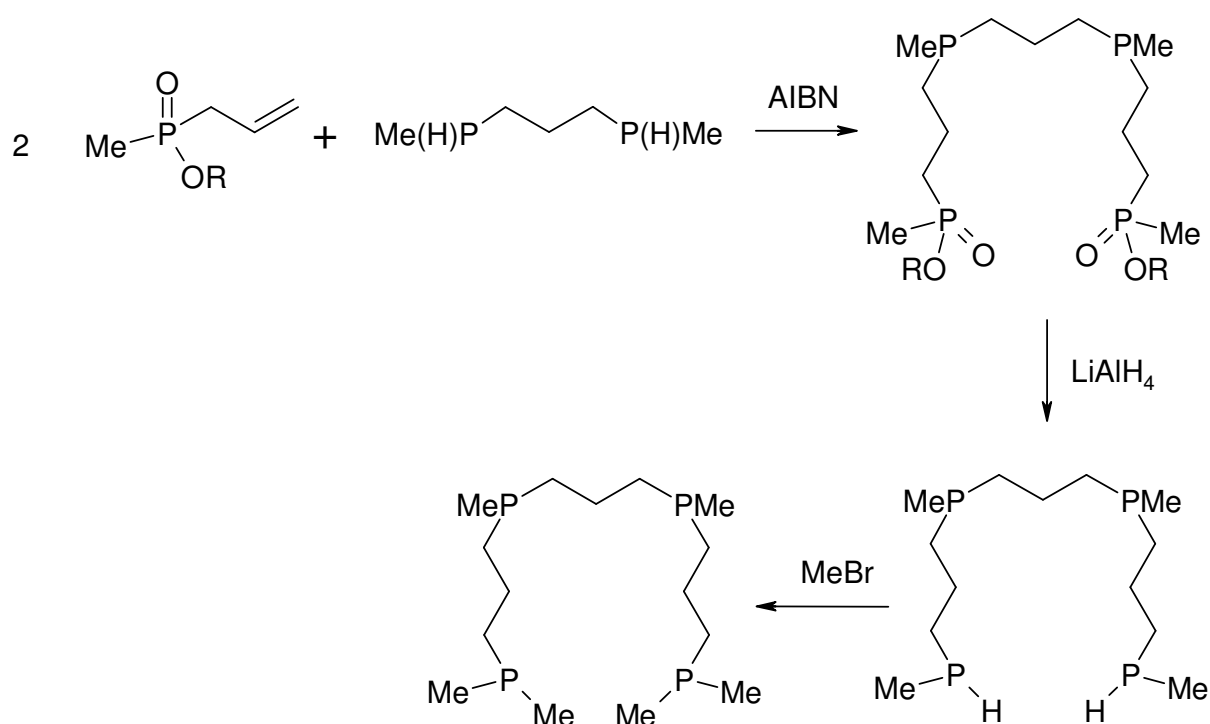


Abbildung 2-8: Syntheseschema für methylosubstituierten, tetradentaten Phosphin.

Im Gegensatz zu dem phenylsubstituierten *pr*P<sub>4</sub>-Ligand wurde der methylosubstituierte Ligand 1980 von O. Stelzer synthetisiert und als freier Ligand bzw. Palladium-Komplex NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>56</sup> Das Ziel der weiteren Untersuchungen dieses Liganden war die Aufklärung der auftretenden Isomere und die Zuordnung des Spinsystems.

Bei den untersuchten Palladium-Komplexen handelt es sich um fünffach-koordinierte, quadratisch-pyramidale Komplexe, die ein axial gebundenes Chlorid aufweisen. Ein weiteres Chlorid ist als Gegenion nicht koordiniert. Im Falle einer quadratisch-planaren Ligandenanordnung sind sechs Diastereomere zu erwarten. Sie weisen in

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren Spinsysteme vom Typ  $A_4$ , ABCD bzw.  $AA'BB'$  auf. Treten bei diesem Komplex alle Isomere nebeneinander auf, liegen die chemischen Verschiebungen innerhalb eines sehr engen Bereiches. Sie können aufgrund der hohen Linienzahl und Koinzidenz nicht vollständig analysiert und zugeordnet werden. Es bieten sich zwei Möglichkeiten an diesem Problem näher zu kommen. Einerseits kann durch Umkristallisieren versucht werden die Zahl der Isomere zu reduzieren, um dadurch die Signale getrennt zuordnen zu können. Andererseits kann versucht werden, die chemische Verschiebung der terminalen bzw. medialen Phosphoratome so zu variieren, dass es weniger Überschneidungen gibt. Durch diese Möglichkeit wurden die terminalen Phosphoratome einerseits mit einem Wasserstoff und andererseits mit *tert*-Butyl substituiert. Die starke Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppen soll genau nur eine Anordnung ermöglichen. Aus sterischen Gründen ist die *trans*-Anordnung (in Bezug auf die *tert*-Butyl-Gruppen) zu erwarten. Bei den mit Wasserstoff substituierten Liganden wurde die mediale Alkylenbrücke variiert. Es wurde einerseits eine Propylengruppe und als Vergleich andererseits eine um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verkürzte Ethylen-Gruppe verwendet. Die verkürzte Alkylenbrücke führt zu einem die terminalen Phosphoratome enthaltenden fünfgliedrigen Chelatring, der eine starke Verschiebung der enthaltenen medialen Phosphoratome zu niedrigerem Feld verursachen soll.<sup>57</sup> Diese starke Tieffeldverschiebung bei Phosphin enthaltenden Fünfringen wurde bei verschiedenen bidentaten Phosphin-Komplexen sehr weitreichend untersucht, und es wurde ein Zusammenhang zwischen der Ringgröße, in der sich der Phosphor befindet, und der Verschiebung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgestellt.<sup>57</sup> Als Vergleich zu den variierten Liganden und Komplexen diente der Komplex, welcher aus vollständig mit Methylgruppen substituierten Phosphinen im Ligand bestand.

### **2.4 Zyklische tetradentate Phosphin-Liganden**

Der nächste in diesem Kapitel beschriebene Schritt geht von den linearen, tetradentaten Liganden hin zu zyklischen, tetradentaten Liganden. Diese Zyklisierung bedeutet für die möglichen Komplexe eine weitere Stabilisierung. Weiterhin kann bei entsprechenden Größen genau ein Metall mit einem Liganden koordinieren. Das ist bei linearen Liganden durch die verschiedenen Koordinationsstellen auch anders möglich. Sie weisen im Vergleich zum zyklischen Ligand große Abstände der terminalen Phosphinen auf, wodurch unerwünschte Koordinationen mit mehr als einem Metallzentrum möglich werden.

#### 2.4.1 Allgemeine Überlegungen

Es gibt seit langem verschiedene organische Makrozyklen, welche Sauerstoff oder Stickstoff in verschiedener Anzahl enthalten können. Das sind die von Pedersen<sup>58</sup> entdeckten Kronenether mit Sauerstoff als Heteroatom und deren Stickstoff-Analoga.<sup>59</sup> Sie haben große Anwendungsgebiete in verschiedenen Bereichen der Naturwissenschaften.

Bisher war Phosphor als Heteroatom in dieser Chemie nicht sehr weitreichend untersucht. Erste Makrozyklen, die neben anderen Heteroatomen auch Phosphor enthalten, hat Stokes 1897 untersucht.<sup>60</sup> Weitere intensive Studien über Makrozyklen die Phosphor enthalten wurden erst viele Jahre später in den 1970ern durchgeführt. Die Gründe hierfür liegen in der begrenzten synthetischen Zugänglichkeit, in den oft komplizierten experimentellen Bedingungen, in unbefriedigenden Ausbeuten und nicht zuletzt in der häufig geringen Stabilität der Produkte.

Die Variierbarkeit der Bestandteile von Makrozyklen ist sehr groß. Neben Ringgröße, die von der Länge der Alkylen-Brücken abhängt, und Variation der Anzahl von Heteroatomen, welche an Koordinationsverbindungen teilnehmen, können auch die verschiedenen Heteroatome von Phosphor über Schwefel und Stickstoff bis hin zu Sauerstoff variiert werden. Außerdem können die im Makrozyklus enthaltenen Phosphine verschiedene Alkyle oder aromatische Substituenten besitzen. Und schließlich kann der Phosphor als Phosphinoxid vorliegen. Für die Darstellung von



solchen Makrozyklen sind verschiedene Ansätze möglich. Einerseits können klassische Methoden der organischen Synthese von Makrozyklen genutzt werden und andererseits der Einsatz von Templatsynthesen zielbringend sein. Zu den klassischen Methoden der organischen Chemie gehörten die Zylokondensation und die Ringöffnungsreaktion, wobei andere, meist größere Ringe ausgebildet werden, als für die Nutzung für die Stickstoff-Fixierung sinnvoll wären.

### 2.4.2 Zylokondensation

Die Zylokondensation zur Darstellung von Makrozyklen beschreibt eine Reaktion zwischen zwei funktionalisierten Spezies. Zur Verdeutlichung bedeutet z.B. ein [2+2]-Zykloadukt, dass eine Zylokondensation mit zwei Edukten durchgeführt wurde, welche beide jeweils zwei miteinander reagierende funktionalisierte Gruppen besitzen.

Zylokondensationen bedienen sich Lithiumsalzen von Diphosphinen und bis-elektrophile Gruppen wie  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane, die unter sehr verdünnten Bedingungen zu einem [2+2]-Adukt reagieren. Dieses Konzept wurde von *Kyba et al.* zwischen 1977 und 1985 in einem großen Umfang mit trikoordinierenden 11-Ringen<sup>61</sup> und tetrakoordinierenden 14-Ringen<sup>62</sup> untersucht.

Weiter bestand Interesse daran, Phosphinoxide in den Makrozyklus einzubauen.<sup>63</sup> Dabei werden die entsprechenden Dianionen z.B. mit  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-*o*-xylol versetzt, wobei sich hauptsächlich das [1+1]-Adukt bildet. Die [2+2]- und [3+3]-Adukte bilden sich in signifikant geringerer Ausbeute bzw. lediglich in Spuren.

Entsprechende Phosphinoxid-dithio-ether sind darstellbar, indem hier Dithiol ebenfalls mit Kaliumcarbonat deprotoniert und mit Dibrombutan versetzt wird. Um die im Makrozyklus enthaltenen Thiole entsprechend den Phosphinen zu oxidieren, wird Wasserstoffperoxid oder *m*-Chlorperoxobenzoesäure zugegeben.<sup>64</sup>

Makrozyklische Phosphor enthaltende Moleküle, die alternierend eine Ethineinheit und Phosphor besitzen, sind auf elegante Weise aus *tert*-Butyl-diethylenphosphin oder 3,6-di-*tert*-Butyl-3,6-diphospha-1,4,7-oktratriyne mit Ethylmagnesiumbromid gefolgt von einer Zugabe von *tert*-Butyldichlorphosphin darstellbar.<sup>65</sup>

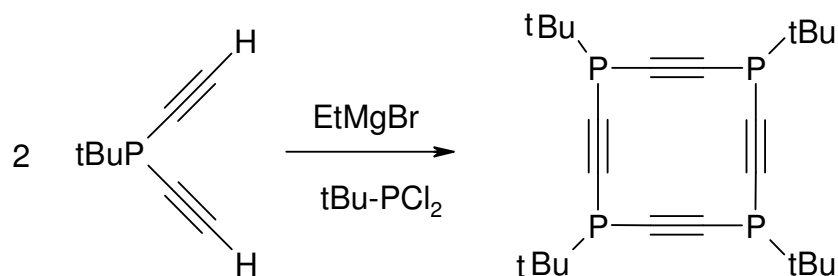


Abbildung 2-9: Zyklischer und Ethineinheiten besitzender  $P_4$ -Ligand.

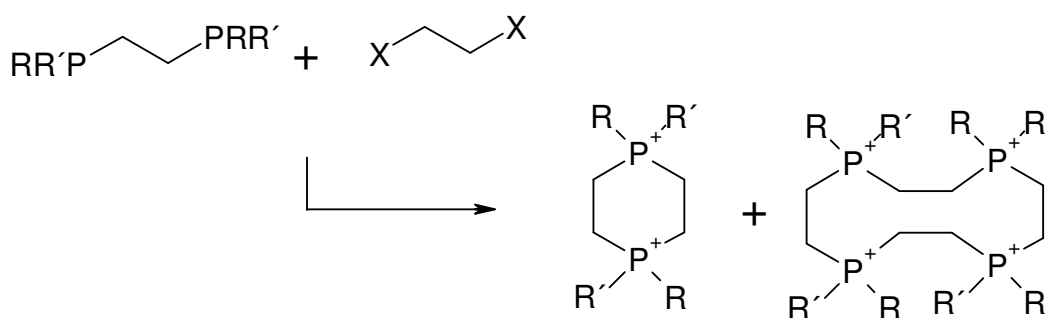
Der erste Makrozyklus, der Phosphoniumeinheiten enthält, wurde 1967 aus 2,2'-Diphenyl-bis(diethylphosphin) und 1,3-Dibrompropan dargestellt. Dabei wurden neben Ethyl- auch Propyl- oder Butylgruppen als phosphinverbrückende Einheiten genutzt.<sup>66</sup>

Bei den beschriebenen Makrozyklen sind grundsätzlich zwei Methoden zur Zyklisierung (Abbildung 2-10) möglich:

**Methode A** verknüpft ein Diphosphin mit einem Dihalogenalkan bzw. mit einem Alken und die

**Methode B** beschreibt die Verknüpfung von Bis( $\omega, \omega'$ -dihalogenalkyl))-phosphoniumsalzen mit Bis-phosphinen.

#### Methode A



#### Methode B

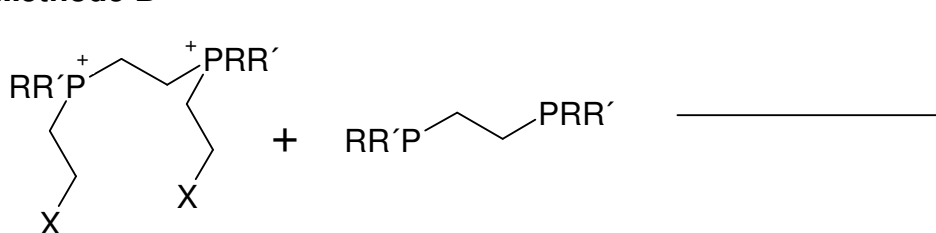


Abbildung 2-10: Darstellung verschiedener Verknüpfungsmethoden.

Diese Vorgehensweise ermöglicht eine stufenweise Anknüpfung von verschiedenen Alkylbrücken zwischen den Phosphoratomen, indem selektiv Phosphoniumsalze gebildet und gespalten werden können.<sup>67</sup> Bei diesen Reaktionen ist eine hohe Verdünnung nicht relevant für die Ausbeute. Allerdings kann sich bei Methode B das [2+2]-Addukt bereits bei der Synthese des  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkyl-bis-phosphoniumsalz bilden und die Ausbeute verringern.

Ein etwas anderer Ansatz wird beschritten, indem nicht die Phosphoniumsalze, sondern entsprechende Dihalogenalkyl-bis-phosphinoxide mit Bis-phosphinen umgesetzt werden.<sup>68</sup> Diese gemischten Makrozyklen, die Phosphonium- und Phosphinoxid-Einheiten besitzen, lassen sich durch Natronlauge zu den zyklischen Phosphinoxidmakrozyklen hydrolisieren. Solche Spezies lassen sich in die entsprechenden Phosphine reduzieren.

### 2.4.3 Ringöffnungs-Reaktionen

Eine weitere Methode zur Bildung von Phosphor enthaltenden Makrozyklen ist die Möglichkeit der Ringöffnungs-Reaktion. Meist werden bestehende Fünfringe geöffnet, was durch eine begleitende Reaktion zu einem neuen, größeren Makrozyklus führt.

Hier sind drei begleitende Reaktionen neben der Ringöffnung möglich:

1. begleitet von einer terminalen Spaltung einer P-C-Bindung
2. gefolgt von einer Addition von ungesättigten Komponenten
3. gefolgt von einer Oxidation von Kohlenstoff-Doppelbindungen, wodurch sich meist 9-Ringe bilden.

Eine drastische Methode beschreibt die Erwärmung von Spirophosphanen über ihren Schmelzpunkt. Diese Reaktion führt zu einer Öffnung des Fünfringes und endet, gefolgt von der Neubildung einiger C-C-Bindungen, in einem ein Phosphor enthaltenen Makrozyklus.<sup>69</sup>

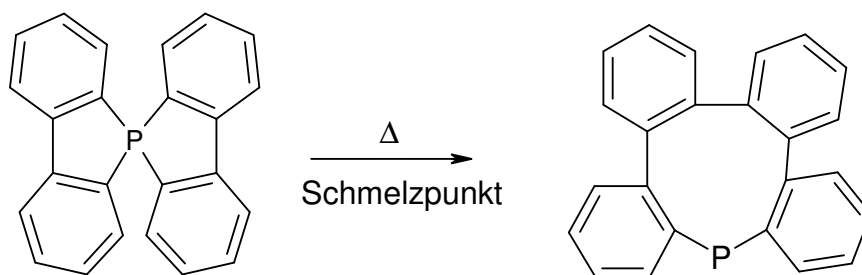


Abbildung 2-11: Zyklisierung von Spirophosphanen durch Erhitzen.

Eine spontane Ringöffnung wird bei einem Phospholanylid beobachtet. Hier wird die Ringöffnung von einer Dimerisierung begleitet, wobei die resultierenden Doppelylide aufgrund der Reversibilität der Dimerisierung nicht isolierbar sind.<sup>70</sup>

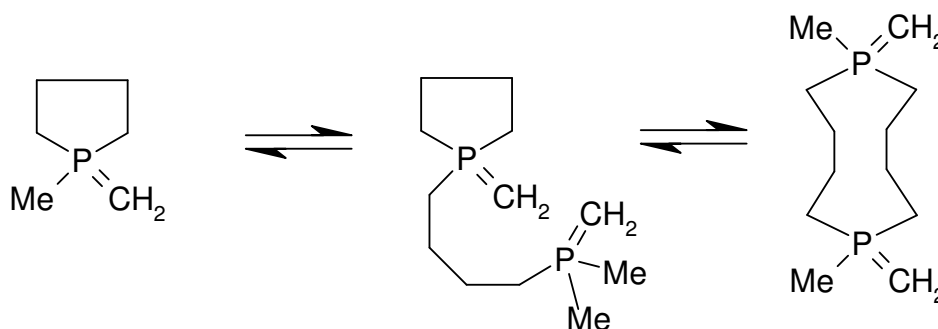


Abbildung 2-12: Zyklisierung und Dimerisierung durch Phospholanylide.

Da aber in der Regel ein Makrozyklus entsteht, der lediglich ein oder zwei Phosphoratome enthält, sind diese Methoden zur Bildung von Kronenether Analoga nicht geeignet, sollten hier aber nicht unerwähnt bleiben, da es eine Aussage über die große Bandbreite von möglichen Reaktionen bildet, die natürlich auch unerwünschte Nebenreaktionen sein können.

## 2.4.4 Templatreaktionen

Die bisher aufgeführten mehrstufigen Synthesen von C-P-C-verknüpften-Makrozyklen können oft erfolgreich durch Templatsynthesen ersetzt werden. Die Zyklisierung kann sowohl am Phosphor oder einem Substituenten des Phosphors stattfinden, was bei dem ersten mit Hilfe der Templatsynthese synthetisierten Phosphor enthaltenen Makrozyklus der Fall war.<sup>71</sup>

### a) Zyklisierung an Substituenten des Phosphors

Im Gegensatz zu der Zyklisierung am Schwefel ist die entsprechende Reaktion an Stickstoff bisher wenig untersucht. Da die *in situ* Zykllokondensation von Diaminen mit Dialdehyden oder Ketonen in Gegenwart von Metallionen eine wichtige Möglichkeit zur Bildung von Makrozyklen ist, kann sie auf gemischte Phosphor und Stickstoff enthaltende Makrozyklen angewandt werden. Hierbei ist die Bildung der Makrozyklen stark abhängig von der Länge der verbrückenden Alkylene. Als Templat wurden die Perchloratsalze des  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$  benutzt. Es steht somit eine große Auswahl an Metallionen zur Verfügung, wobei im Hintergrund die Frage steht, wie man das Metall nach der Ringschlussreaktion aus dem Komplex entfernen kann, weil der freie Ligand das Ziel ist bzw. ein Komplex mit einem anderen Metall als Zentralatom.

### b) Zyklisierung am Phosphoratom

Carbonylfunktionen gehen eine Additionsreaktion mit disekundären Phosphin-Komplexen ein. Aus diesen Reaktionen bilden sich Liganden, welche in  $\alpha$ -Position zum Phosphor OH-Gruppen besitzen. Die entsprechenden Reaktionen zu den Nickel- oder Palladium-Komplexen mit disekundären Phosphin-Liganden wurden mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen durchgeführt.<sup>72</sup> Bei dieser Reaktion ist es unabdingbar, dass zwischen den beiden Ketonen genau eine Methylen-Gruppe besteht. Bei Verwendung eines Diketons mit einer längeren Brücke oder benachbarten Ketonen findet keine Reaktion statt bzw. es entstehen undefinierbare Produkte. Es ist keine Reaktion zu beobachten, wenn das disekundäre Phosphin mit einer Ethylenbrücke auf ein Diketon trifft, welches nur eine Methylenbrücke besitzt. Aus diesen Beobachtungen kann zusammengefasst werden, dass solche Reaktionen immer dann ablaufen, wenn sich ein 14-Ring bilden kann. Weitere Variationsmöglichkeiten liegen in dem Substituenten, der neben dem Wasserstoff an den Phosphor des disekundären Phosphins gebunden ist. Es wurden ein weiterer Wasserstoff, eine Methyl- und eine Phenyl-Gruppe verwendet. In allen Fällen wurde eine Mischung aus zwei Isomeren erhalten, obwohl insgesamt acht chirale Zentren in

dem Makrozyklus vorhanden sind; jeweils vier Chiralitäten am Phosphor und am Kohlenstoff.

Eine analoge Möglichkeit zur schrittweisen Ringschlussreaktion ist die Reaktion eines Acetal- oder Ketal-Komplexes, bei dem zwei Halogene durch das disekundäre Phosphin ersetzt werden, und in Folge die als Acetale geschützten Carbonylfunktionen durch Zugabe von Protonen zur Reaktion veranlasst werden. Ein Einfluss der Metallionen ist hierbei zu beobachten. Während Zink-Komplexe sehr langsam und in der Folge auch zu undefinierten Reaktionsgemischen führen können, sind die Ausbeuten durch schnelle Reaktion, und damit weniger Nebenreaktionen, bei Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexen sehr gut. Allerdings entstehen bei diesen Reaktionen auch hier Mischungen von Diastereomeren. Insgesamt sind bei sechs Chiralitätszentren theoretisch 20 Diastereomere möglich. In den meisten Fällen ist die Anzahl aber deutlich reduziert, was mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig aufgeklärt werden kann. Die besten Ergebnisse werden bei der Bildung eines 14-Ringes um Palladium erhalten, da hier nur drei Isomere auftreten. Diese verschiedenen Komplexe sind sehr stabil. Eine Entfernung des Metalls aus dem Ring ist selbst durch mehrstündiges Erhitzen in konzentrierter Cyanidlösung nicht erreichbar.<sup>72</sup>

Die verwendeten disekundären Phosphin-Komplexe sind eine gute Vorstufe zur Zyklisierung mit  $\alpha,\omega$ -Dichloralkanen. Dabei ist Kaliumcarbonat als Base für die Deprotonierung des Diphosphins nötig. Dieser Ringschluss wurde mit gesättigten, ungesättigten und aromatischen Dichloriden durchgeführt.<sup>73</sup> Hierbei soll eine Demetallierung mit Cyanid möglich sein, was aber teilweise nicht oder in äußerst geringem Maße bestätigt werden konnte.<sup>74</sup>

Die Zyklisierung soll in der Regel mit sehr guten Ausbeuten (bis zu 99 %) verlaufen, wenn die ringschließende Brücke ungesättigt ist. Man stieß bei den Versuchen mit gesättigten Alkylbrücken den Ringschluss durchzuführen auf Schwierigkeiten und umging das Problem, indem die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Raney-Nickel hydriert wurden.<sup>73</sup> Inzwischen sind aber Komplexe mit Propylgruppen bekannt, welche als Zentralatom Kupfer nutzen.<sup>74b</sup> In diesem Fall wird allerdings das Dibrompropan statt des entsprechenden Dichloralkan als Edukt verwendet.

Eine Demetallierung mit Cyaniden ist weiterhin bei der Verwendung von Nickel beschrieben.<sup>75</sup> Bei dieser Reaktion werden die koordinierten Chloride durch

Thiocyanate oder Tetrafluorborate ausgetauscht, und in wässriger Natriumcyanid-Lösung wird der freie Ligand erhalten.

Zur Deprotonierung kann statt Kaliumcarbonat auch Methyllithium benutzt werden. Bei dieser Reaktion wird das disekundäre Diphosphin in das Lithiumsalz umgewandelt und mit den Halogenverbindungen zur Reaktion gebracht.<sup>56</sup> Allerdings ist in dieser Veröffentlichung der Makrozyklus nicht vollständig charakterisiert, und es besteht somit noch die Möglichkeit, dass es sich um ein Polymer handeln könnte.

Eine weitere Methode einer Ringschlussreaktion mit Hilfe von P-H-Bindungen ist die Zyklisierung über C-C-Doppelbindungen. Diese Reaktion kann durch eine Photoreaktion vorangetrieben werden. Es hat sich aber als günstiger erwiesen Azo-bis(butylnitril) (AIBN) als Radikalstarter zu benutzen. Triphosphin-Makrozyklen werden in guten Ausbeuten erzielt. Aus Röntgenstrukturanalysen hat sich herausgestellt, dass diese Reaktion nach einer anti-Markovnikov P-H-Bindungs-Additionsreaktion über die C-C-Doppelbindung verläuft.<sup>76</sup>

Benutzt man einen disekundären Phosphin-Komplex und lässt ihn entsprechend mit einem Divinylphosphin reagieren, verläuft die Reaktion ohne vorherige Aktivierung.<sup>77</sup> In diesem Fall ist der erste Schritt die Koordination an das Nickel und wird gefolgt von einer schnellen Addition durch die P-H-Substituenten. Auch bei dieser Reaktion entsteht erneut ein 14-Ring als ein Gemisch von verschiedenen Diastereomeren. Das Behandeln des Komplexes mit Cyaniden führt zu einer Umsalzung, aber nicht zu dem freien Ligand, was durch Röntgenstrukturanalysen gezeigt wurde.<sup>78</sup>

Die ersten makrozyklischen Ringsysteme mit genau vier Phosphoratomen wurden von *Horner* und Mitarbeitern 1975 hergestellt.<sup>79</sup> Für diese Reaktion haben sie bereits die Möglichkeit von Templatsynthesen vermutet.<sup>80</sup> Zur Darstellung von diesen Phosphor-Makrozyklen in befriedigender Ausbeute sind verschiedene Ansätze möglich. Einerseits kann z.B. das Verdünnungsprinzip gewählt werden. Damit wird eine Polymerisation vermieden. Die Zugabe beider Ausgangsstoffe sollte günstigstenfalls gleichzeitig und über mehrere Stunden in sehr verdünnten Lösungen geschehen. Da die Phosphin-Liganden aber nicht nur zur Polymerisation neigen, sondern auch noch sauerstoffempfindlich sind, müsste ein großer Aufwand betrieben werden, um entsprechende Bedingungen zu erfüllen. Aus diesem Grund ist es eine bessere Methode die Reaktion mit Hilfe von Templatsynthesen durchzuführen. Dazu muss ein Zentralatom vorhanden sein, das sich, wenn es ausschließlich als Templat

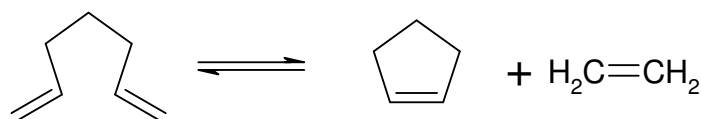
wirken soll, auch wieder entfernen lassen muss. Der Entropiebeitrag (Verlust von Rotation, Schwingung) wird dabei durch den Gewinn der zusätzlichen Bindung an das als Templat wirkende Zentrum kompensiert. Der Angriff von zweizähnigen Liganden ist energetisch günstiger als von zwei einzähnigen Liganden. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine Darstellung von organischen Systemen, die weder durch stöchiometrische noch durch katalytische Verfahren zufriedenstellend erschlossen werden konnten. Man geht von relativ einfachen Startkomponenten aus, an die sich verschiedene Moleküle in zeitlicher Abfolge anlagern können.

Die ersten synthetischen Erfolge zur Bildung von  $P_4$ -Makrozyklen in besseren Ausbeuten wurden mit Hilfe der Templatsynthese erreicht.<sup>75a</sup> In der in diesem Zusammenhang zuerst veröffentlichten Templatreaktionen wurde aber lediglich mit einem linearen tetradentaten Phosphin-Ligand der abschließende Ringschluss als kritischster Teil der Synthese unter Zuhilfenahme von Templaten ausgeführt.

### 2.4.5 Zyklisierung durch Ringschlussmetathese

Ein weiterer Ansatz zur Zyklisierung eines oder mehrerer Liganden an einem Komplex ist die Durchführung einer Ringschlussreaktion mit Hilfe des *Grubbs*-Katalysators.

Die Metathesereaktion wurde zuerst von *K. Ziegler* beschrieben.<sup>81</sup> Sie ist eine Reaktion, bei der sowohl eine Spaltung als auch die Bildung einer Doppelbindung stattfindet. Eine Ringschlussmetathese (RCM) verknüpft meist zwei endständige Doppelbindungen zu einem zyklischen, 1,2-disubstituierten Alken unter Verlust von einem Äquivalent Ethen.

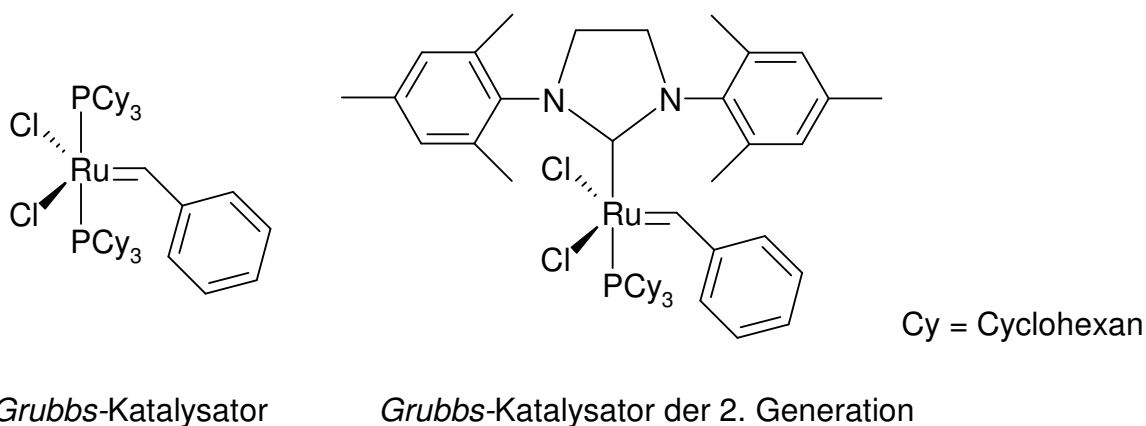


**Abbildung 2-13: Ringschlussmetathese.**

Diese Reaktion ist sehr effektiv, weil es sich hier um eine intramolekulare Reaktion handelt, bei der die beiden reaktiven Gruppen bereits eine räumliche Nähe aufweisen und zusätzlich ein flüchtiges Produkt entsteht. In den letzten Jahrzehnten



wurden viele definierte Katalysatoren und Anwendungsmöglichkeiten entwickelt.<sup>82</sup> Die wichtigsten unter ihnen sind die von *Schrock* entwickelten Katalysatoren auf Wolfram- bzw. Molybdänbasis<sup>83</sup> sowie die von *R. H. Grubbs* dargestellten Katalysatoren auf Basis von Ruthenium-Komplexen (Abbildung 2-14).<sup>84</sup> Weiterhin wurde von *R. H. Grubbs* ein Katalysator für chirale Synthesen entwickelt.



**Abbildung 2-14: Darstellung der Grubbs-Katalysatoren.**

Der *Grubbs*-Katalysator der ersten Generation verhält sich sehr unempfindlich gegenüber Luft und Verunreinigungen des Lösungsmittels<sup>85</sup> und als tolerant gegenüber den meisten, polaren funktionellen Gruppen, wie Alkoholen, Amiden, Aldehyden oder Carbonsäuren.<sup>86</sup> Anders verhält es sich mit dem *Grubbs*-Katalysator der 2. Generation. Er ist zwar reaktiver aber sauerstoffempfindlich und somit schwieriger zu handhaben.

Da alle im Katalysezyklus<sup>87</sup> enthaltenen Schritte prinzipiell reversibel sind,<sup>88</sup> ist eine andere Triebkraft der Reaktion notwendig, um gezielt einheitliche Produkte darstellen zu können. So wird die Ringschlussmetathese entropisch getrieben, da aus einem Ausgangsmaterial zwei Produktmoleküle entstehen, wovon eines leicht flüchtig ist. Das trifft bei einer Ringschlussmetathese zu, bei der jeweils zwei endständige Doppelbindungen miteinander reagieren.

Anders ist es, wenn zwei Moleküle in Wechselwirkung treten, bei denen nicht endständige Doppelbindungen miteinander reagieren, wie in Abbildung 2-15 zu sehen ist.

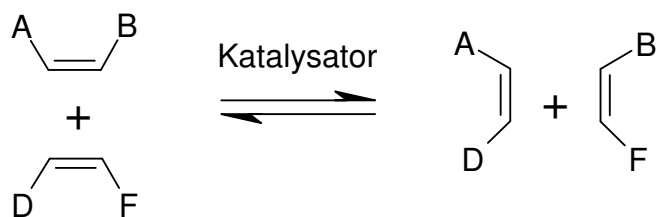


Abbildung 2-15: Kreuz-Metathesereaktion.

Bei dieser Kreuz-Metathese entstehen aus zwei Edukten zwei Produkte, die beide nichtflüchtig sein könnten. Daher ist keine gezielte Triebkraft vorhanden, um die Reaktion in eine bestimmte Richtung zu verschieben. In diesem Fall können die Produkte auch mit den noch vorhandenen Edukten reagieren. Das führt, wenn nicht andere Einflüsse einen Reaktionsweg begünstigen, zu allen möglichen Kombinationen. Das ist dadurch möglich, weil sich bei jeder Reaktion ein neues Metallcarben bildet, welches die Kettenreaktion weiterführt.

Anders verhält es sich bei der Ringöffnungsmetathese-Polymerisation von ringgespannten Cycloalkenen.<sup>89</sup> Hier besteht die Triebkraft in der Aufhebung der Ringspannung, so dass eine Polymerisation stattfinden kann, wenn die Produkte erneut entweder mit Edukten oder anderen Produktmolekülen reagieren.

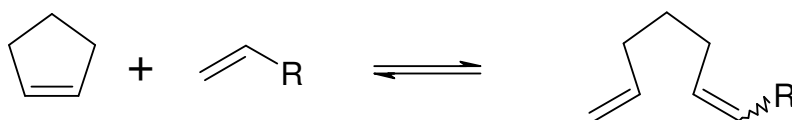


Abbildung 2-16: Ringöffnungsmetathese-Polymerisation.

Das bedeutet eine Konkurrenz zur RCM und wird als Dien-Metathese-Polymerisation bezeichnet, welche durch Wahl der Konzentrationsverhältnisse beeinflusst werden kann.<sup>90</sup>

Weitere Anwendungsgebiete der Reaktion sind in der Kreuz-Metathese zweier Olefine (Abbildung 2-17) und in der Enin-Metathese eines Olefins mit einer Dreifachbindung zu sehen.<sup>91,92</sup>

Die in einer RCM gebildeten Doppelbindungen entstehen meist ohne Bevorzugung eines der beiden möglichen Diastereomere. Wenn eine Geometrie bevorzugt wird, dann handelt es sich bei Ringen mittlerer Größe und Makrozyklen um die *trans*-, bzw. *E*-Konformation der Substituenten.<sup>93,94</sup>

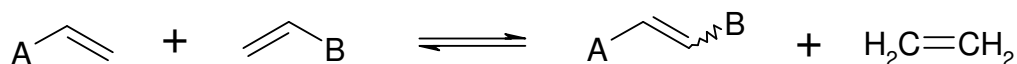


Abbildung 2-17

Durch eine Alkin-Metathese und anschließende, stereoselektive Reduktion der Dreifachbindungen zu Doppelbindungen können diese mit einheitlicher Geometrie gebildet werden.<sup>95</sup> Beim Durchlaufen des ersten Katalysezyklus in der Ringschlussreaktion entsteht aus dem im *Grubbs*-Katalysator enthalten Benzylidencarben ein Styrolmolekül.

In den weiteren Zyklen entsteht Ethen, welches jeweils aus dem entsprechenden Methylen-carben hervorgeht. Dieses für weitere Katalysezyklen zur Verfügung stehende Carben ist reaktiver als das zu Beginn reagierende Benzylidencarben<sup>96</sup> aber aus diesem Grund auch relativ instabil in Lösung und hat nur eine zeitlich begrenzte Aktivität.<sup>97</sup> Daher wird der Katalysator nicht in katalytischen Mengen eingesetzt, sondern zu einem 8 - 10 %igem Äquivalent des Edukts. D.h. pro reagierender Doppelbindung werden 4 - 5 % Äquivalente des Katalysators eingesetzt.

Für den Katalysator wird ein dissoziativer Mechanismus angenommen.<sup>96</sup> Nach Koordination eines Olefins dissoziiert einer der Phosphin-Liganden ab, und das Ruthenacyclobutan wird im vermutlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildet. Durch eine Weiterentwicklung der Katalysatoren auf Ruthenium-Basis wurde mit den metatheseaktiveren Katalysatoren mit stabilisierten Carbenen als Liganden ein größeres Anwendungsgebiet eröffnet.<sup>98</sup>

Dieser alternative Syntheseansatz zur Bildung eines P<sub>4</sub>-Makrozyklus bedeutet aber auch einige Schwierigkeiten.<sup>99</sup> Hierbei muss an dem leicht zugänglichen Dilithium-bis(monophenylphosphido)ethan zunächst das Lithium gegen eine Allylgruppe ausgetauscht werden.<sup>43</sup> Dazu kann das Allylbromid benutzt werden. Der daraus gebildete Allylppe-Komplex wird dann der Ringschluss-Methatase unterzogen. Das Problem sind die verschiedenen Nebenreaktionen, welche allerdings durch starke Verdünnung reduziert werden können. Ein weiteres Problem liegt in der Eigenschaft der Reaktion, für die 5 % Äquivalente des *Grubbs*-Katalysators nötig sind. Dieser Katalysator ist ein Phosphin-Komplex, welcher sich daher durch Umkristallisierungen schwierig abtrennen lassen wird.

## 2.4.6 Oxidative Kupplung zur Knüpfung von C-C-Bindungen in Phosphin-Liganden

Abschließend soll noch ein weiterer Ansatz zur Darstellung zyklischer Liganden von *Chujo et al.* vorgestellt werden.<sup>100</sup> Hierbei wurde aus Phosphinen mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten und zwei Methylgruppen durch wiederholte oxidative Kupplung ein zyklischer Ligand hergestellt. In Abbildung 2-18 ist die Darstellung des Phosphins aufgezeigt, welches als Grundgerüst für die weitere Synthese benutzt wird.<sup>101</sup>

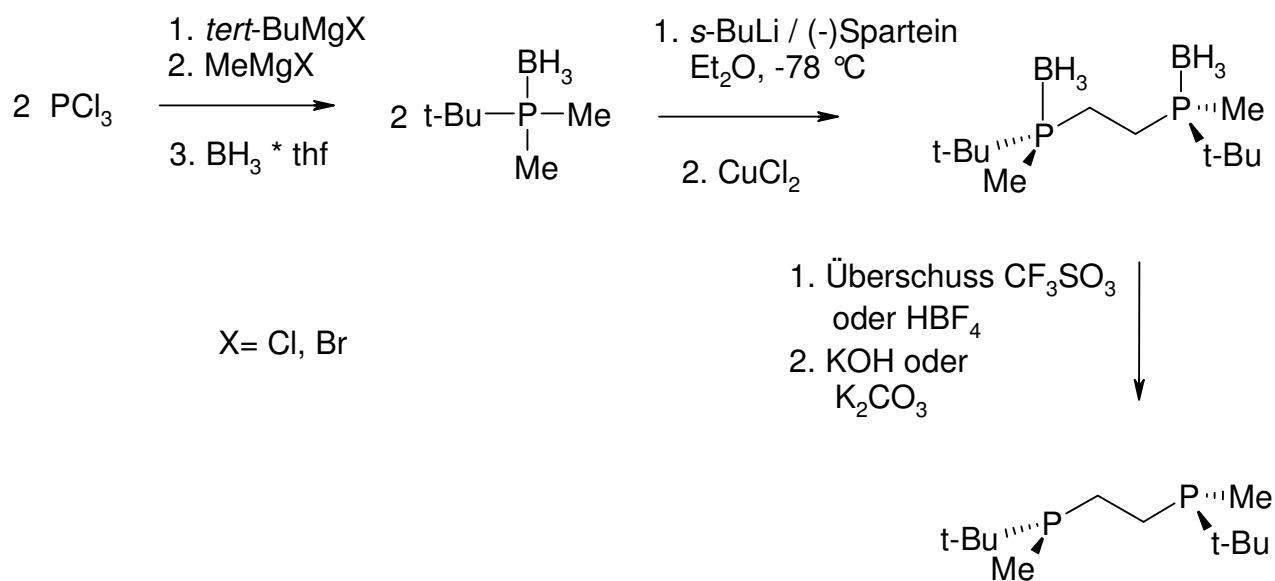


Abbildung 2-18: Darstellung von Bis(*tert*-butylmethylphosphino)ethan.

Mit dem Bis(*tert*-butylmethylphosphino)ethanboran-Komplex sind nun weitere Kupplungen möglich, und man erhält verschieden lange Oligomere mit entsprechender Anzahl chiraler Phosphoratome. (-)Sparteine wird lediglich als Aktivator des Butyllithiums benötigt.

Diese verschiedenen Oligomere sind chromatometrisch aufzutrennen. Da es sich nicht um den freien Ligand handelt, sondern um das entsprechende Boran, sind diese Verbindungen an Luft stabil und können ohne aufwendigen Sauerstoffausschluss chromatografiert werden.

Geht man nun aber von dem (S,R,R,S)-Konformer aus und führt eine oxidative [2+2]-Kupplung durch, so entsteht das (S,R,S;R,R,S,R,S)-Konformer. Es wurde allerdings weiter festgestellt, dass sich als Nebenprodukt ein zyklischer Ligand bildet. Dieser

auch als 12-Phosphacrown-4-Skelett beschriebene Ligand, wird bei Anpassung der Reaktionsbedingungen mit Ausbeuten von beachtlichen 15 % dargestellt.

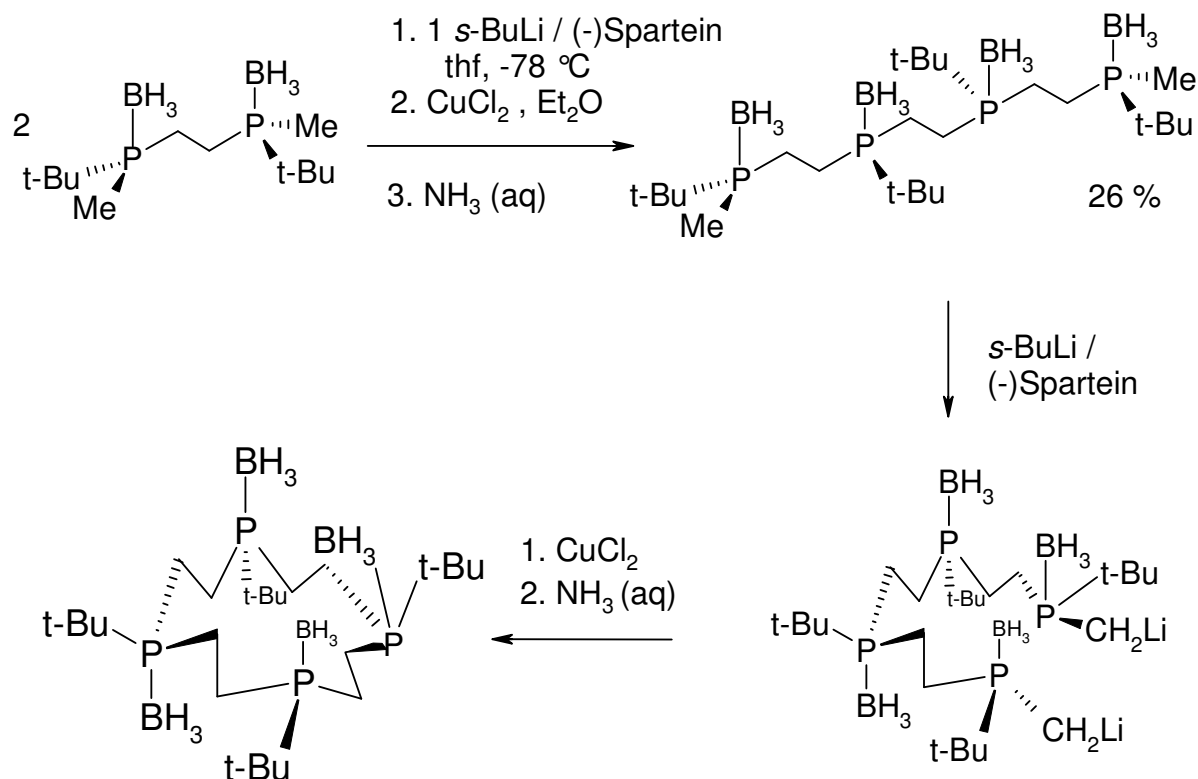


Abbildung 2-19: Synthese des 12-Phosphacrown-4 Borans.

Da es sich aber weiterhin um das Boran des Phosphin-Liganden handelt, ist er als Komplexbildner nicht geeignet. Daher muss das Boran entfernt werden. Da stieß die Gruppe um *Chujo* aber bisher auf Probleme. Somit ist dieser Syntheseweg noch nicht als Alternative zu nutzen.

## 2.4.7 Isomere eines zyklischen P<sub>4</sub>-Komplexes

Im Gegensatz zu den aufgeführten Komplexen des *pr*P<sub>4</sub>-Liganden besitzt ein zyklischer Phosphin-Ligand nicht nur zwei, sondern vier chirale Phosphine. Im Falle eines fünffach-koordinierten Komplexes, wie es z.B. bei NMR-Messungen in Lösung für einen Palladium P<sub>4</sub>-Komplex festgestellt wurde, sind insgesamt sieben verschiedene Konfigurationen vorstellbar, wie in Abbildung 2-20 aufgezeigt ist.<sup>102</sup>

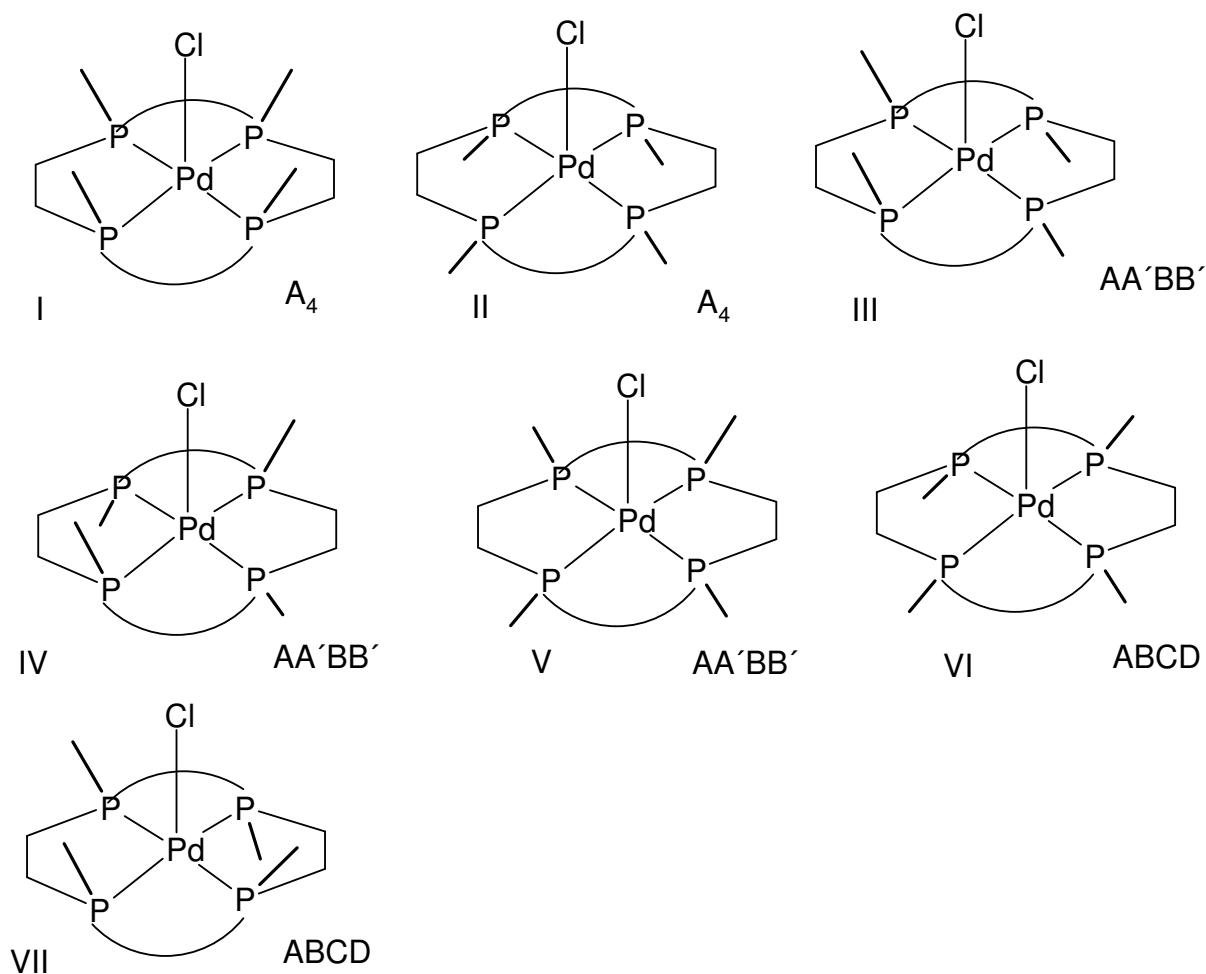


Abbildung 2-20: Mögliche Konformationen.

Diese Isomere haben im NMR-Spektrum die theoretischen Spinsysteme, die oben aufgeführt sind.

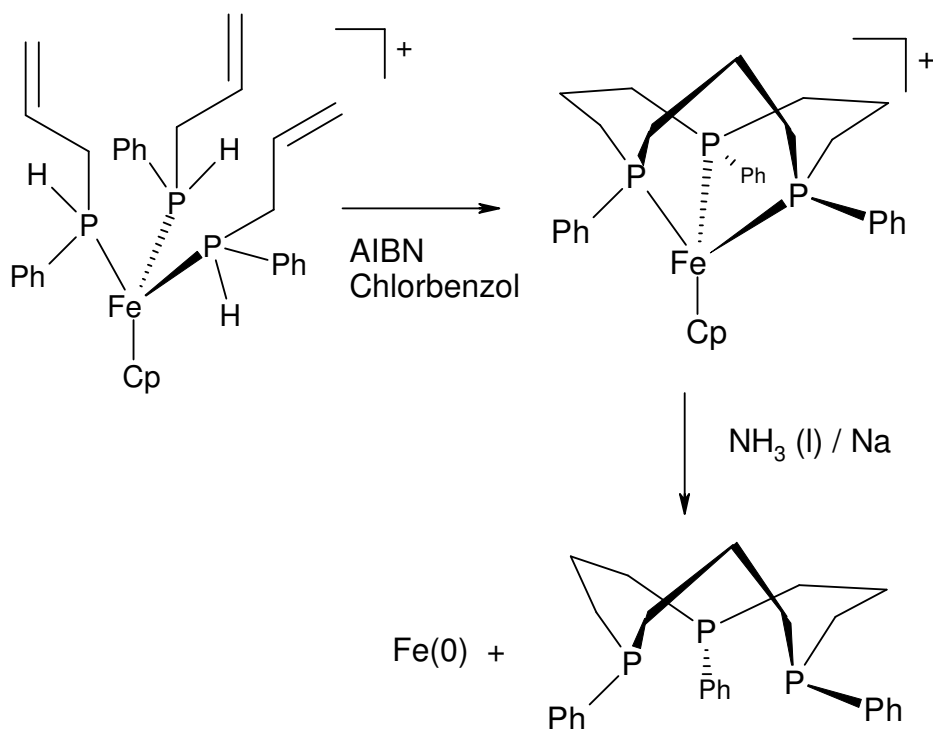
In dem Falle des  $\text{PdCl}_2$ -Komplexes ist aber ein bimolekularer Austauschprozess des apikalen Chlorid-Liganden zu beobachten. Dieses führt zur Äquivalenz der beiden Strukturen I und II, denen jeweils ein  $A_4$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spinsystem zugeordnet werden kann. Ebenso verhält es sich mit den Strukturen III bis V, die unter diesen Bedingungen ebenfalls ein Spinsystem vom Typ  $A_4$  erwarten lassen.

#### 2.4.8 Demetallierung

Wenn nun durch die erfolgreiche Templatsynthese eines zyklischen Liganden das Metall entfernt werden soll, stößt man auf die entscheidenden Probleme bei der Synthese der zyklischen Phosphine.

Verschiedene Ansätze sind vorstellbar. Einerseits kann, wie es *O. Stelzer et al.* beschreiben haben, mit einem Überschuss von Cyaniden versucht werden, ein Cyanidkomplex aus dem von ihnen verwendeten Palladium darzustellen, wodurch der freie Ligand zu erhalten sein soll. Dabei verringert sich allerdings die Ausbeute um die Hälfte, weil der gebildete  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex mit dem Edukt ausfällt und so für die Reaktion verloren geht. Dieser Ansatz konnte, selbst nach dem Erhitzen einer konzentrierten Cyanid-Lösung über mehrere Tage, von *J. F. Desreux et al.* nicht bestätigt werden.<sup>74b</sup> Im Gegensatz dazu hat diese Arbeitsgruppe Komplexe Kupfer als Templat genutzt und eine Fällung des Kupfers mittels Dihydrogensulfid durchgeführt. Eine Demetallierung mittels Cyanid wurde als nicht erfolgreich beschrieben, und in der Praxis sei der Gebrauch von Dihydrogensulfid im Gegensatz zu Thioacetamid oder Natriumsulfid als Fällungsreagenz zu bevorzugen.

Ein weiterer Ansatz wurde von *G. Edwards* beschrieben.<sup>103</sup> Hierbei handelt es sich um einen tridentaten zyklischen Phosphin-Komplex, der als Templatmetall ein Eisen(II) besitzt, welches als weiteren Ligand ein Cyclopentadien koordiniert hat. Der Komplex wurde in einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak reduziert, und es bildete sich der freie Phosphin-Ligand und Eisen(0) (Abbildung 2-21).



**Abbildung 2-21: Demetallierung nach Edwards.**

Ein entsprechender Molybdän-Komplex kann mit Jod oxidiert werden, um den freien Ligand zu erhalten.<sup>104</sup>

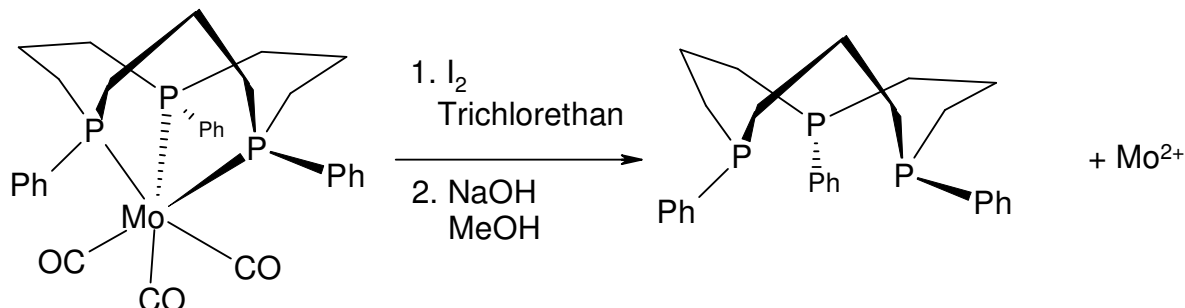


Abbildung 2-22: Demetallierung nach *Edwards*.

Eine weitere Möglichkeit Metalle aus einem polydentaten zyklischen Phosphin zu entfernen, wird von *Edwards et al.* beschrieben.<sup>105</sup> Hierbei handelt es sich um tridentaten zyklischen Phosphin-Komplex mit Molybdän oder Chrom. Die Freisetzung des Liganden von dem Metall wird anders als oben beschrieben durch Behandeln mit einer ethanolischen Lösung von Natriumhydroxid erreicht. Als weitere Liganden des Komplexes sind zwei CO-Gruppen und jeweils zwei Chloride, Bromide oder Iodide koordiniert. Außerdem wird hier beschrieben, dass man eine Demetallierung durch eine Oxidation des Liganden erreichen kann. Hierbei wird der Komplex mit 30 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung und Toluol in einer Zwei-Phasen-Reaktion oxidiert.



### 3 Experimenteller Teil

#### Geräte und Methoden

Sämtliche Reaktionen wurden unter Schlenk-Bedingungen bzw. Inertgasboxen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden durch gängige Methoden gereinigt, getrocknet und frisch destilliert.<sup>106</sup>

#### MIR-Spektroskopie

Die MIR-Spektren (Mittleres-Infrarot) wurden an einem druckluftgespülten GENESIS Typ I Spektrometer der Firma Mattson bei 10 K mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  in einem Messbereich von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  in einem bei  $10\text{ t/cm}^2$  gepressten Kaliumbromid-Pressling aufgenommen.

#### UV/Vis-Lösungsspektroskopie

Die UV/Vis-Lösungsspektren wurden in Quarzküvetten unter Schutzgas an einem SPECORD S100-Spektrometer der Firma Analytik Jena in einem Messbereich von  $190$  bis  $1000\text{ nm}$  und einer Auflösung von  $1\text{ nm}$  aufgenommen.

#### FT-Raman Spektroskopie

Die FT-Ramanspektren wurden mit einem NIR-Fourier-Transform-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker, Rheinstetten, aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen  $20$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Die Auflösung betrug  $2\text{ cm}^{-1}$ . Als Lichtquelle wurde ein  $350\text{ mW}$ -NdYAG-Laser mit der Anregungswellenlänge  $1064\text{ nm}$  der Firma Adlas, Lübeck, verwendet. Für die Spektren wurden speziell angefertigte Probenhalterungen benutzt, in denen die Substanz während der Messung unter Schutzgas vorliegt.

#### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer  $^1\text{H}$ -Frequenz von  $400.13\text{ MHz}$  bzw. einer  $^{31}\text{P}$ -Frequenz von  $161,975\text{ MHz}$  aufgenommen. Es wurde ein  $5\text{ mm}$  Invers Triple Resonanz Probenkopf benutzt: Referenzierung:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%-ig  $\delta^{31}\text{P} = 0\text{ ppm}$  wurde als substitutiver Standard benutzt. Alle Messungen wurden soweit nicht anders angegeben bei  $T = 300\text{ K}$  durchgeführt.

### 3.1 Synthese zyklischer $P_4$ -Liganden ausgehend vom mmpe

#### 3.1.1 Templatsynthesen mit Palladium

Die Synthese von Dichloro(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]tetra-phosphacyclohexadecin-(P,P',P'',P''')-palladium(II) wurde nach folgendem Reaktionsschema durchgeführt:

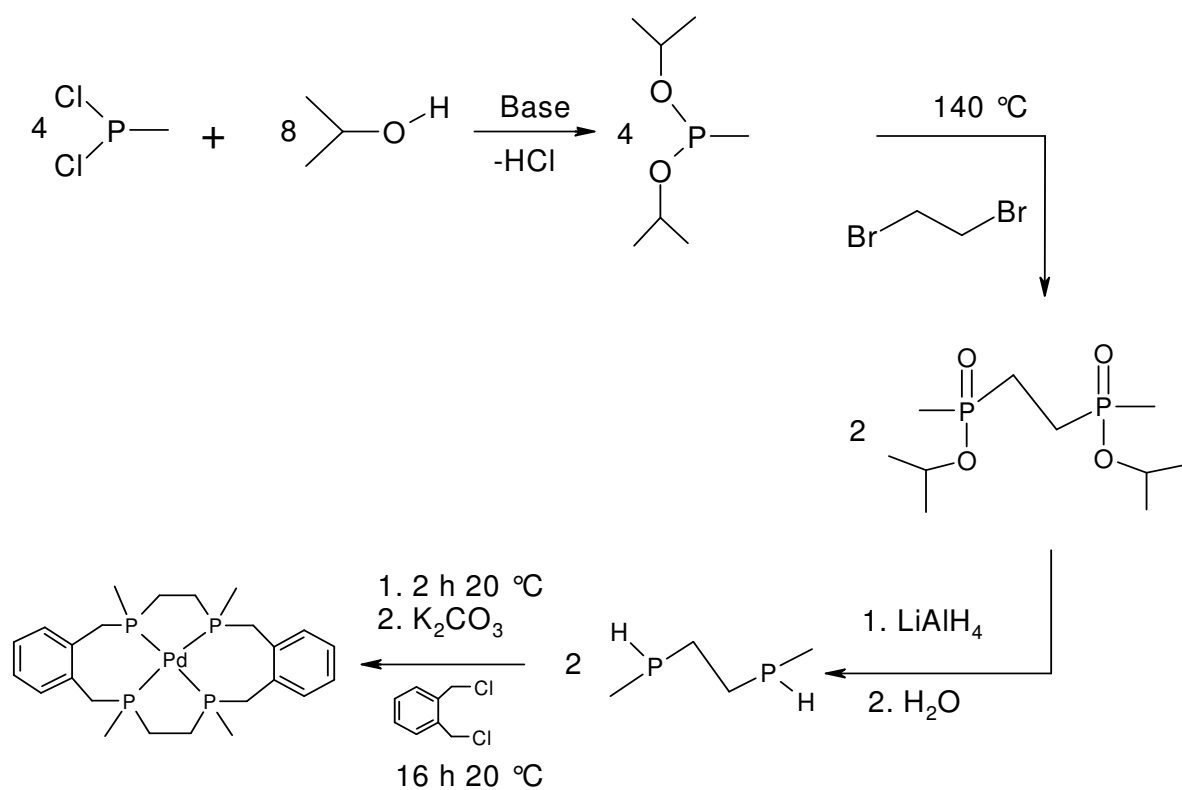
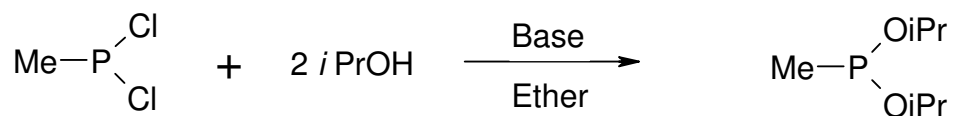


Abbildung 3-1

### 3.1.2 Synthese von Methanphosphonigsäure-diisopropylester<sup>107</sup>

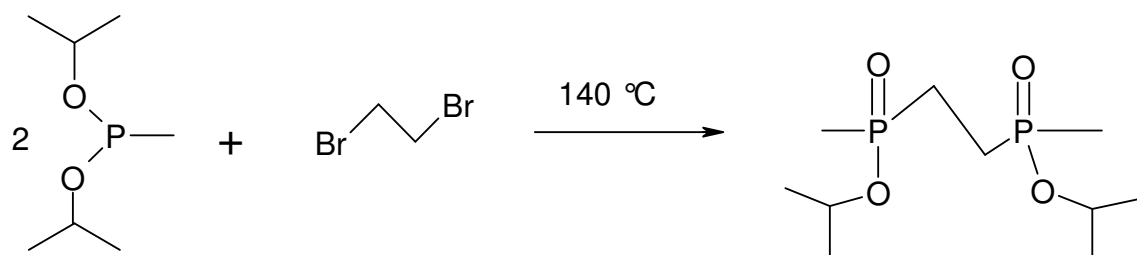


Eine Mischung aus 2.1 äquimolarer Menge Isopropanol und einer organischen Base (z.B. Pyridin) gelöst in Diethylether wurden tropfenweise zu einer Lösung von einem Äquivalent Dichlormethylphosphin in der drei- bis vierfachen Menge Diethylether zugegeben. Das starke Rühren der Lösung sorgte für schnelles Abreagieren des sehr reaktiven Phosphins. Die entstehende Wärme wurde durch Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Wasser abgeführt, so dass die Temperatur zwischen 20 und 30 °C gehalten werden konnte. Es fiel ein voluminöser weißer Niederschlag des Hydrochlorids der verwendeten Base aus. Methanphosphonigsäure-diisopropylester wurde aus technischem (90 %igem) Dichlormethylphosphin in Ansätzen von jeweils 10 g (76.9 mmol) hergestellt und mit jeweils 162 mmol (12 mL) Isopropanol und 162 mmol der verwendeten Base versetzt. Das entspricht 14 mL Pyridin, 26 mL N,N-Diethylanilin bzw. 15 mL Triethylamin. Nach dem Destillieren von gesammelten Rohprodukten aus verschiedenen Ansätzen ergaben sich 19.52 g (119.0 mmol) MeP(OiPr)<sub>2</sub> als klare Flüssigkeit.

Ausbeute: 19.52 g (119.0 mmol) 41.8 %

Sdp.: 50 °C (50 mbar) Lit.: 55 °C (36 mmHg).

### 3.1.3 Synthese von Ethandiylbis(methylphosphinsäure-isopropylester)<sup>108</sup>



Die Darstellung des ethylenverbrückten disekundären Phosphans verläuft mit Hilfe der Arbuzov-Reaktion aus  $\text{MeP(OiPr)}_2$  und dem 1,2-Dibromethan. Dazu wurden die im Molverhältnis 2:1 gemischten Reaktanden in einem Kolben mit thermostatisierbaren Rückflusskühler (75 °C) und aufgesetztem Liebig-Kühler in einem Ölbad erhitzt. Die Reaktion setzte bei ca. 130-140 °C ein, was am Beginn der Isopropylbromidentwicklung zu erkennen war, welches bei diesen Temperaturen flüchtig ist. Nach beendiger Gasentwicklung wurde weitere 3 h bei einer Temperatur von nicht mehr als 150 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf unter 75 °C (Festpunkt des Produktes) wurden flüchtige Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und die Temperatur erneut auf 100 °C erhöht. Nach Überprüfung des Feststoffes durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie wurde das Produkt ohne weitere Reinigung in der nächste Stufe eingesetzt.

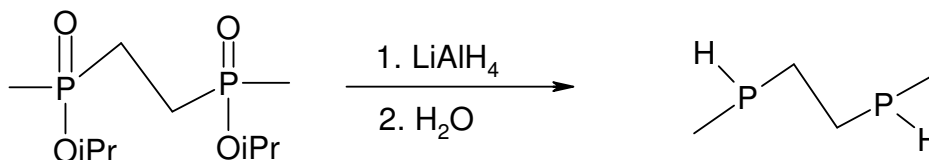
Ausbeute: 5.25 g (19.44 mmol) 74.8 %

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  30.1 (P)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.3 (m, 17H)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  24.8 (m, 4C), 53.8 (q, 1C), 70.6 (m, 2C)

### 3.1.4 Synthese von Bis-(monomethylphosphino)ethan (**mmpe**)<sup>73</sup>

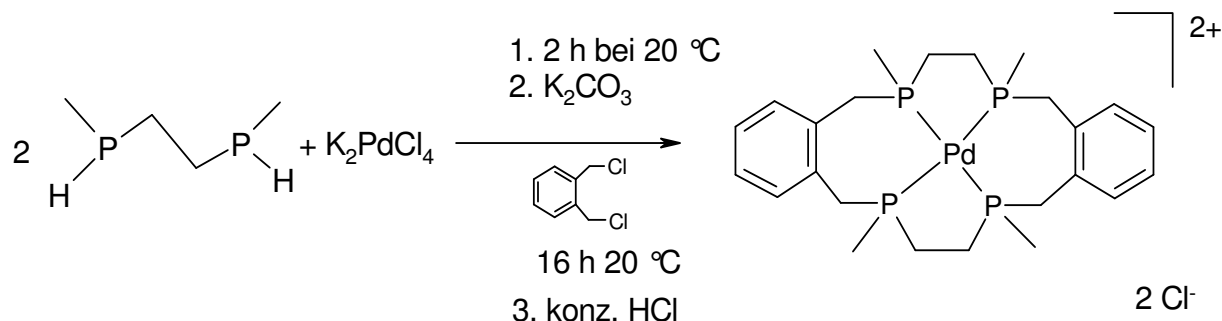


Der Phosphinsäureester wurde in einem Tropftrichter mit Hilfe einer Heißluftpistole geschmolzen und langsam unter Eiskühlung einer Suspension von  $\text{LiAlH}_4$  in 100 mL Ether (Stöchiometrie 1:2) zugetropft. Die Suspension wurde einen Tag vorher hergestellt, 8 h unter Rückfluss gekocht und über Nacht weiter gerührt. Während des Zutropfens war eine lebhafte Gasentwicklung zu erkennen. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Mischung einen weiteren Tag unter Rückfluss erhitzt und am nächsten Tag frisch vorbereitetes, sauerstofffreies Wasser bei  $-20^\circ\text{C}$  (Aceton-Trockeneis-Mischung) zugetropft. Es wurde so viel Wasser zugegeben bis die Lösung plötzlich klar wurde. Nach weiterem Rühren über eine Stunde hatte der anfangs graue Niederschlag zu einer weißen, feinkristallinen Substanz weiterreagiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zwei- bis dreimal mit Ether gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Ethers bei Normaldruck erfolgte die weitere Reinigung durch Destillation des Rückstandes i. Vak.. Es wurde eine klare und sauerstoff-empfindliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 19.6 %

Bei geringstem Luftkontakt reagierte die Substanz sofort zu einem weißen Niederschlag.

3.1.5 Synthese von Dichloro(5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydro-6,9,16,19-tetramethyldibenzo[f,n][1,4,9,12]tetra-phosphacyclohexadecin-P,P',P'',P''')palladium(II)<sup>73</sup> (**Pd(cyclo-*et*<sub>2</sub>*pr*<sub>2</sub>P<sub>4</sub>)**)



Eine Lösung von einem Äquivalent Kaliumtetrachloropalladat in Ether wurde unter Eiskühlung bereitgestellt. Das Kaliumtetrachloropalladat musste allerdings einige Stunden in Ether unter Rückfluss gekocht werden, um eine Suspension zu erhalten. Jetzt wurde die Suspension unter Eiskühlung und unter kräftigem Rühren mit zwei Äquivalenten Bis(methylphosphino)-ethan versetzt. Nach 16 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden äquivalente Mengen Kaliumcarbonat und  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-*o*-xylol zugegeben. Die in der Literatur beschriebene Rotfärbung unter Wärmeentwicklung und spätere Entfärbung über orange nach gelb wurde nicht beobachtet. Die Mischung blieb hellgelb und wurde weitere 2 h gerührt und anschließend wurde die gelbe Suspension abfiltriert. Der Rückstand wurde zweimal mit Methanol gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden bis zur bleibenden sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen auf -40 °C bildete sich ein farbloser Niederschlag. Einengen der Mutterlauge ergab weitere Substanz, die mit Hilfe von NMR-Spektroskopie als verschiedene Isomere des Palladium-gebundenen-Makrozyklus identifiziert wurden. Die Substanz reichte lediglich zur Durchführung eines NMR- und IR-Spektrums.

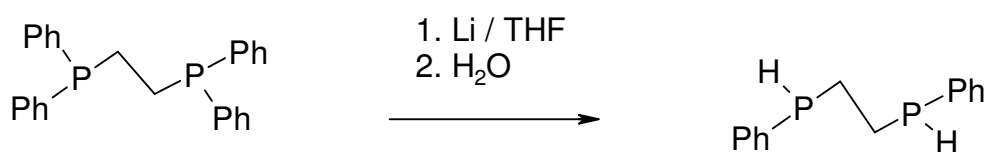
<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  30.7, 31.7, 32.7, 35.3, 35.8, 36.1, 37.1, 38.1, 48.1, 51.5, 53.8 (verschiedene Isomere mit etwas anderer chemischer Verschiebung als in der Literatur, da in der Literatur in CD<sub>3</sub>OH und Wasser und hier in CD<sub>3</sub>OD gemessen wurde)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  1.8-2.1 (m, 6H) (Lit.: 1.8-2.1 (m, 6H); 3.3 (12 H, P-CH<sub>3</sub>) (Lit.: 3.94); 4.8 (m, 16 H,) (Lit.: 4.62), 7.3 (m, 16 H, Ar-H)

### 3.2 Synthese von mppe-Komplexen

Aufgrund der aufwendigen Synthese von mmpe wurden weitere Komplexe ausgehend von mppe synthetisiert. Dieser Ligand lässt sich in einer Eintopfreaktion herstellen, und ist im Vergleich zum mmpe weniger empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit.

#### 3.2.1 Synthese von (R,R)-(+/-)/(R,S)-1,2-Bis(monophenylphosphino)-ethan (mppe)<sup>109</sup>



Eine Suspension von unter Schutzgasatmosphäre geschnittenem Lithium in thf wurde mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan (dppe) in thf unter starkem Rühren zutropft. Das Zutropfen wurde sehr langsam durchgeführt, und nach Beendigung bildeten sich Kristalle des Li-mppe·4thf (mppe = Bis(monophenyl-phosphino)-ethan) in der Lösung. Die Lösung wurde auf Zimmertemperatur erwärmt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die heiße Lösung wurde mit einer Kanüle abgetrennt. Die Lösung wurde innerhalb 30 Minuten tropfenweise unter starkem Rühren mit einer Mischung von 20 % Wasser (12.5 mL) in thf versetzt. Die braune Mischung wurde während des Zutropfens klar und leicht grünlich. Außerdem bildete sich ein grau-weißer Niederschlag. Das thf wurde i. Vak. bis fast zur Trockene entfernt. Der Niederschlag wurde in 50 mL Ether und 100 mL sauerstofffreiem Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde vorher mehrfach i. Vak. ausgeheizt, um Sauerstofffreiheit zu gewährleisten. Das Magnesiumsulfat wurde entfernt und der Ether von der gelösten, gelben Substanz i. Vak. entfernt. Es blieb eine gelbe, leicht ölige Flüssigkeit zurück. Die Flüssigkeit wurde destilliert.

Ausbeute: 36.5 % , Sdp. ca. 125°C im Ölpumpenvakuum

## Experimenteller Teil

---

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -45.9, -46.15 (2 P, *R,R* bzw. *R,S*-Form)

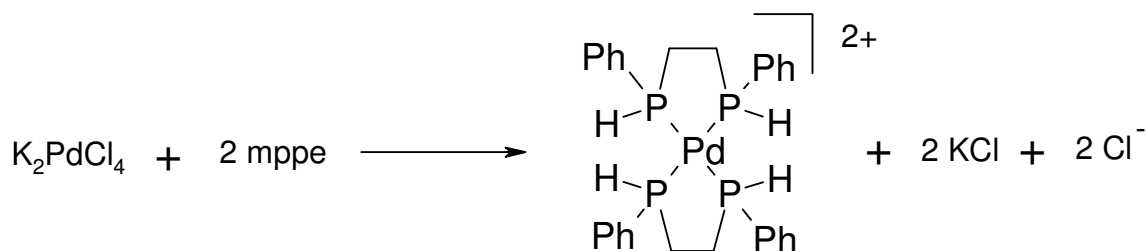
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.3 (m, 4H); 4.04, 4.56 (m, 2H  $^1J_{\text{P-H}}=209$  Hz); 7.41 (m, 10H)

Elementaranalyse: Berechnet    C 68.29 % H 6.55 %

Gefunden    C 68.00 % H 6.99 %



### 3.2.2 Synthese des Palladium(mppe)<sub>2</sub>-Komplexes (**Pd(mppe)<sub>2</sub>**)

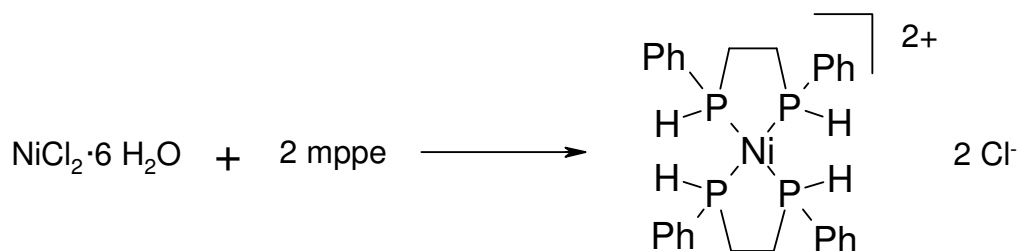


Verschiedene Versuche Palladium oder Nickel-Komplexe mit mppe zu bilden, ist zwar möglich, aber bei der Zyklisierung der mppe-Komplexe ergaben sich in beiden Fällen Polymere, und daraus nicht analysierbare Reaktionsproduktgemische.

1 g (4.07 mmol) mppe wurden zu einer Suspension von 0.67 (2.03 mmol) K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> in 15 mL Diethylether getropft. Es wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Aus der gelb-grünlichen Suspension wurde eine gelb-orangene Suspension. Die unlöslichen Salze wurden abgetrennt und der Pd(mppe)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Komplex aus Dichlormethan und Methanol ausgefällt.

Elementaranalyse: Berechnet	C 56.16 % H 5.39 %
Gefunden	C 51.42 % H 5.22 %

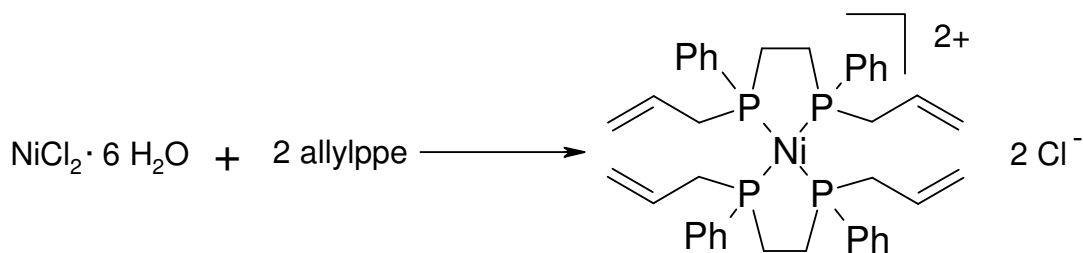
### 3.2.3 Synthese des Nickel(mppe)<sub>2</sub>-Komplexes (**Ni(mppe)<sub>2</sub>**)



1.8 g (7.32 mmol) mppe wurden in eine Lösung von 0.86 g (3.6 mmol) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in Methanol getropft. Beim Zutropfen des mppe ergab sich an der Eintropfstelle eine schwarze Farbe, die sich sofort auflöste. Nach kurzer Zeit war die grüne Lösung gelb-orange und nach 2 h hat sich ein Feststoff gebildet, der abgetrennt und untersucht wurde.

Elementaranalyse: Berechnet	C 54.24 % H 5.30 %
Gefunden	C 53.25 % H 5.24 %

### 3.2.4 Synthese des Nickel(allylppe)<sub>2</sub>-Komplexes (**Ni(allylppe)<sub>2</sub>**)



203 mg (0.62 mmol) 1,2-Bis(allylphenylphosphino)ethan (**allylppe**) wurden in 10 mL Methanol suspendiert. Es wurden 62.9 mg (0.31 mmol) Nickel(II)chlorid-Hexahydrat gelöst in 20 mL Methanol innerhalb von 2 h langsam zugetropft. Das Edukt ging hierbei in Lösung, die sich rotorange färbte.

Die Lösung wurde eingeeengt, der rote Feststoff mit *n*-Hexan/thf (1:1) aufgenommen und die Lösung erneut eingeeengt und beim Auftreten des ersten Niederschlages wurde die weitere Bildung des Feststoffes bei -40 °C über Nacht gekühlt.

Der Niederschlag wurde abgetrennt.

Elementaranalyse: Berechnet	C 61.40 % H 6.21 %
Gefunden	C 58.92 % H 6.16 %

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 50.3 (m, 4P)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.25-1.19 (m, 8H); 1.85-2.4 (m, 8H); 4.75-5.2 (m, 8H); 5.6-5.8 (m, 4H); 4.9-6.7 (m, 20H)

### 3.3 Synthese von Kupfer-Komplexen

Da die Reaktionen mit Palladium und Nickel nur bis zur Stufe des mppe-Komplexes erfolgreich waren, wurde dieselbe Reaktion mit Kupfer als Templat durchgeführt.

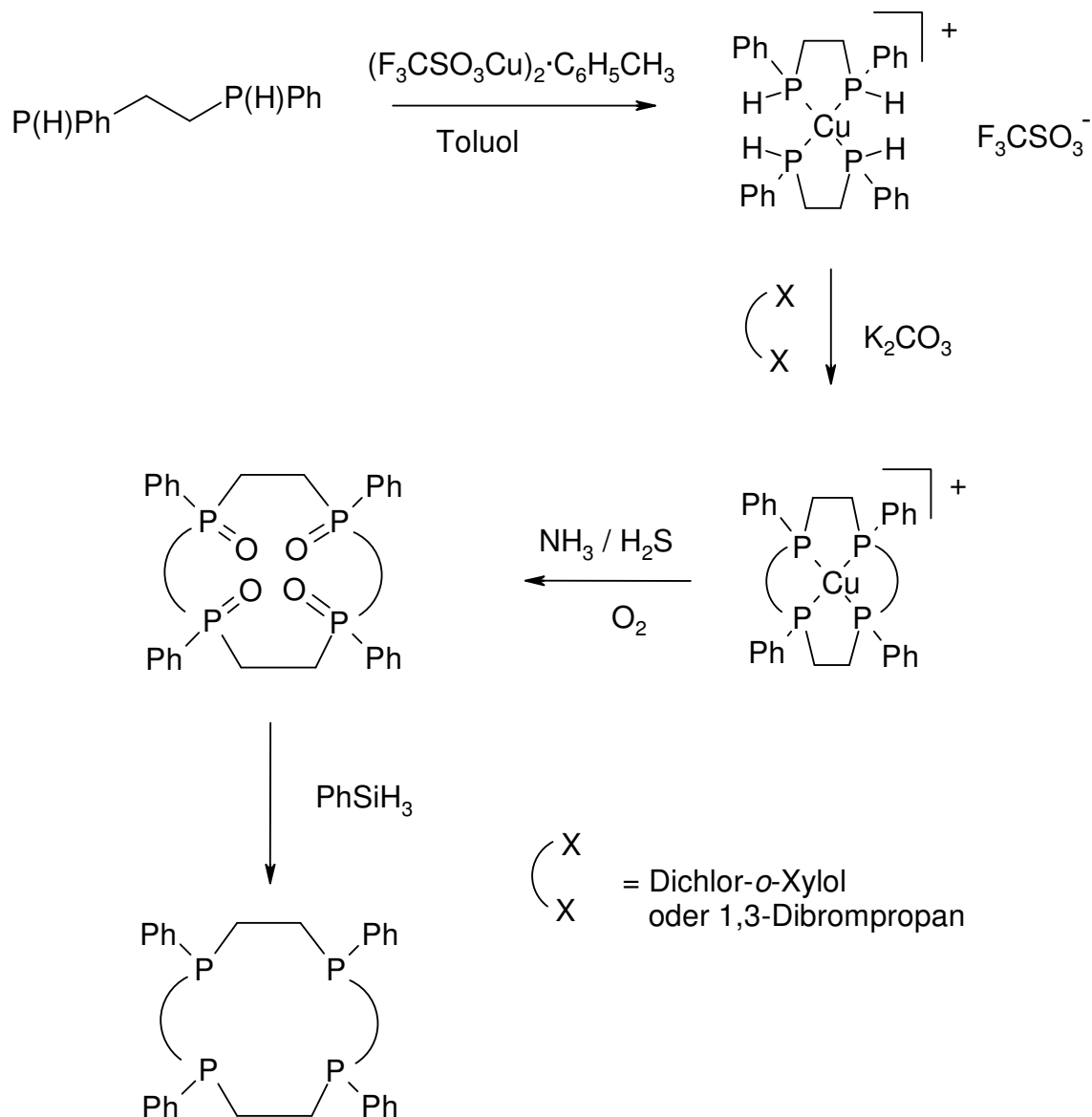
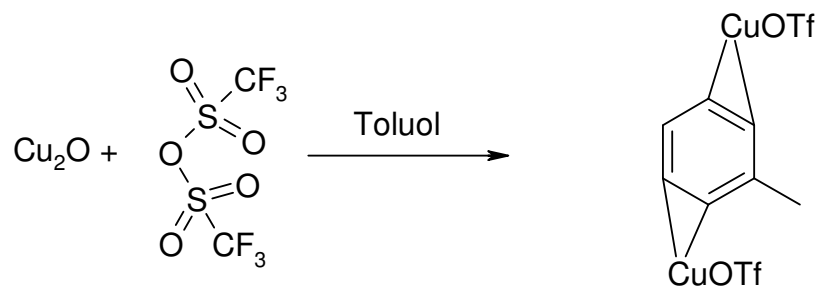


Abbildung 3-2: Syntheschema für einen zyklischen Ligand.

Hierbei sollte das Metall jedoch nicht durch Bildung eines Cyanid-Komplexes entfernt werden, sondern das Cu(I) mit H<sub>2</sub>S ausgefällt werden. Dieser Prozess sollte durch eine gleichzeitige Oxidation des Phosphins unterstützt werden.

### 3.3.1 Synthese von Trifluormethansulfonsäure Kupfer(I)salz Toluol-Komplex<sup>110</sup>

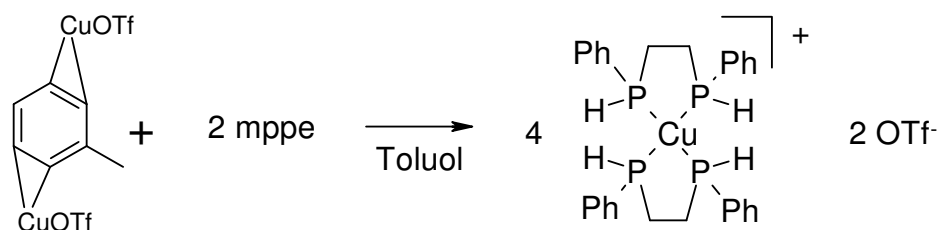


In einem Schlenkkolben wurden 2 g (14 mmol) Kupfer(I)oxid vorgelegt und in Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 5.5 g (19.5) mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurde vorsichtig erhitzt und 3-4 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem nahezu das ganze Kupferoxid gelöst und sich eine nahezu klare Lösung gebildet hat, wurde der restliche Feststoff entfernt und die klare, farblose Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fiel ein weißes Produkt aus. Nach abfiltrieren und nachwaschen mit Toluol ergab sich ein watteähnlicher Feststoff.

Ausbeute variiert sehr stark je nach Reaktionsdauer.

Elementaranalyse: Berechnet	C 20.89 %, H 1.52 %, S 12.41 %
Gefunden	C 20.63 %, H 1.56 %, S 12.40 %

### 3.3.2 Synthese von Kupfer(I)(mppe)<sub>2</sub>-Triflat (**Cu(mppe)<sub>2</sub>**)



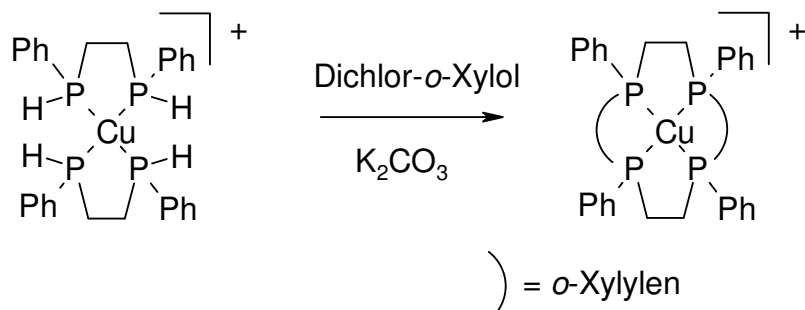
1.72 g (3.42 mmol) Trifluormethansulfonsäure Kupfer(I)salz Toluol-Komplex wurden in 80 mL Toluol gelöst und 3.37 g (13.6 mmol) Bis(monophenylphosphino)ethan zugetropft. Beim Zutropfen bildeten sich leichte weiße Schleier, die sich aber nach kurzem rühren wieder auflösten. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit 25 mL Toluol gewaschen.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -26.2 (m, 4P, *R,R* bzw. *R,S*-Form)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.3 – 2.6 (m, 8H); 5.6, 6.4 (s, 4H, <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub>=325 Hz); 7.2 (m 20H)

Elementaranalyse: Berechnet	C 49.40 %, H 4.57 %, S 4.55 %
Gefunden	C 51.49 %, H 3.88 %, S 3.00 %

3.3.3 Synthese von 6,9,16,19-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydridibenzol[*f*,*h*][1,4,9,12]tertaphosphacyclohexadecan-kupfer(I)-triflat-Komplex (**Cu(cyclo-*et*<sub>2</sub>(*o*-xylol)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>)**)

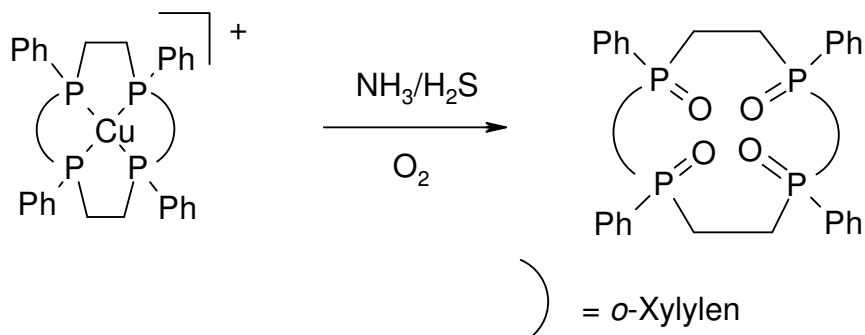


1 g (1.4 mmol) Cu(mppe)<sub>2</sub>triflat wurden in 150 mL Ethanol gelöst und 0.5 g (2.8 mmol) α,α'-Dichlor-*o*-Xylol wurden zugesetzt. Nach Zugabe von einem 10-fachen Überschuss an K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fand sofort ein Farbumschlag von farblos über gelb und orange bis hin zu dunkelrot statt. Diese Mischung wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl) wurde abgetrennt und zweimal mit Ethanol gewaschen. Die Lösung wurde i. Vak. getrocknet. Da das Produkt verschiedene Gegenionen besitzen kann, macht die Bestimmung der Ausbeute und eine Elementaranalyse keinen Sinn.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -7.3, 6.0 (m sehr breit 4P, *R* bzw. *S*-Form)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.2-4 (m sehr breit 16H); 6.2-8 (sehr breit 20H)

3.3.4 Synthese von 6,9,16,19-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydridibenzol[*f,n*][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecan-6,9,16,19-tetraoxid



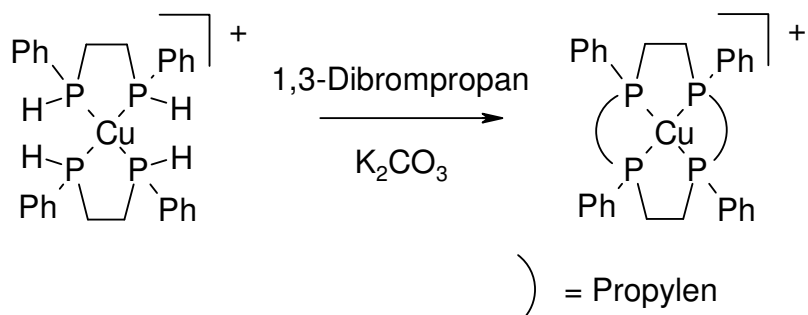
0.5 g (0.55 mmol) des makrozyklischen Kupfer-Komplexes wurde in 50 mL Ethanol gelöst und die Lösung mit gasförmigen Ammoniak basisch gemacht. Um das Kupfer aus dem Liganden zu entfernen wurde ein leichter Strom von H<sub>2</sub>S-Gas über eine Stunde eingeleitet. Der nach einiger Zeit gebildete Feststoff wurde abzentrifugiert und diese Prozedur mehrfach wiederholt. Nach Literatur so lange, bis kein Niederschlag mehr auftritt. Die Lösung wurde über Nacht in einem offenen Gefäß gerührt, worauf eine Färbung zu dunkelrot auftrat. Die rote Lösung wurde i. Vak. zur Trockene eingengt und in wenig Dichlormethan aufgelöst. Nach vorsichtiger Zugabe von Diethylether ließ sich ein leicht gelber Feststoff ausfällen. Bei weiterer Zugabe fällt der gelöste Schwefel bzw. das Ammoniumpolysulfid mit aus, wodurch lediglich sehr wenig des Produktes nach mehrmaligen Umkristallisieren erhalten werden konnte. Daher wurde lediglich ein NMR-Spektrum angefertigt.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 48.5 (m, 4P, *R* bzw. *S*-Form)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1-3.5 (m sehr breit, 16H); 6.3-7.8 (m sehr breit, 28H)



### 3.3.5 Synthese von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan Kupfer(I) Triflato-Komplex (**Cu(cyclo-*et*<sub>2</sub>*pr*<sub>2</sub>P<sub>4</sub>)**)

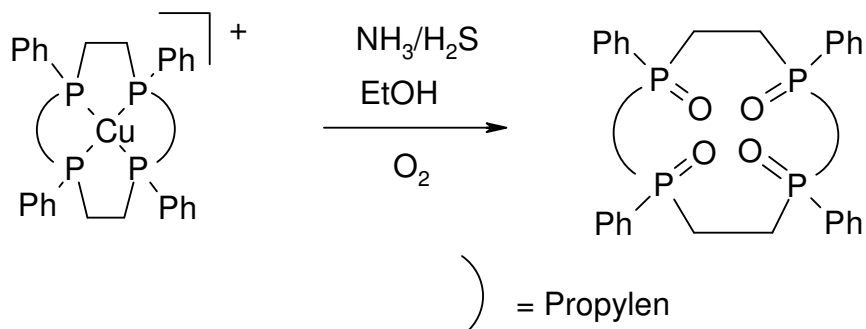


Dieses Produkt wird auf dieselbe Weise hergestellt, wie das entsprechende Produkt mit Dichlor-*o*-Xylol. Anstatt von Dichlor-*o*-xylol wird hier 1,3-Dibrompropan benutzt.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -13, -3.3, 7.9 (m sehr breit 4P, *R* bzw. *S*-Form)

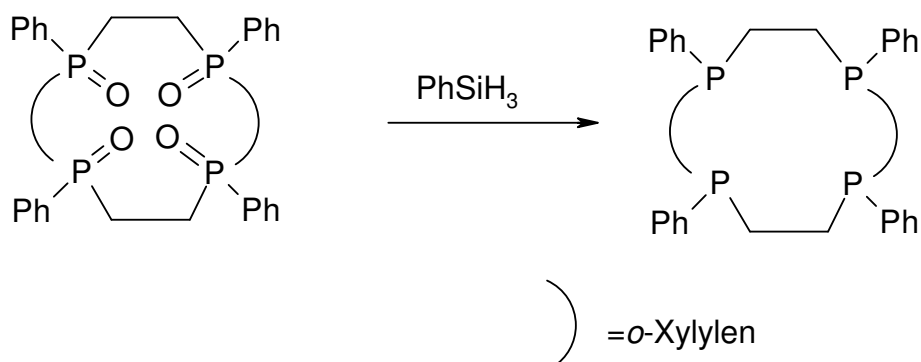
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.9-2.6 (sehr breit 20H); 6.8-7.8 (sehr breit 20H)

### 3.3.6 Synthese von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraoxid



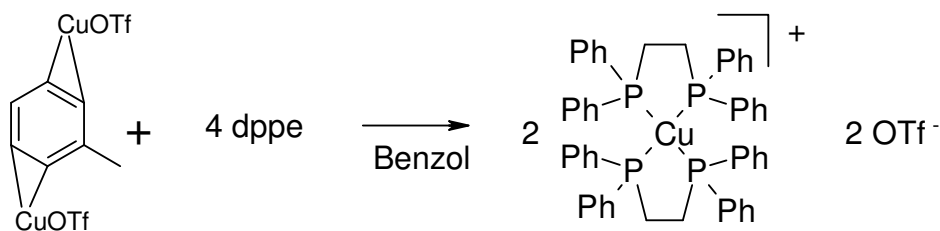
Dieses Produkt wird auf dieselbe Weise hergestellt, wie das entsprechende Produkt mit Dichlor-*o*-Xylol, mit dem Unterschied, dass die schematisch eingezeichneten Kohlenstoffbrücken nicht Xylol- sondern Propylbrücken sind.

### 3.3.7 Synthese von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan



Der Makrozyklus wurde in Phenylsilan suspendiert und langsam auf 130 °C erhitzt. Nach zwei Tagen Rückfluss bei 140 °C wurde die Lösung filtriert und das überschüssige Phenylsilan entfernt. Aus dem NMR-Spektrum waren lediglich die Edukte und weitere nicht bestimmbare Signale zu erkennen.

### 3.3.8 Synthese von Cu(I)(dppe)<sub>2</sub>-Triflat



800 mg (1.55 mmol) Trifluormethansulfonsäure Kupfer(I)-Salz Toluol-Komplex (2:1) wurden in Benzol mit 1.23 mg (3.1 mmol) dppe versetzt und über Nacht gerührt.

Es fiel ein weißer Niederschlag aus.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 10 mL Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -2.7 (m breit, 4 P)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 2.45 (s, 4H); 7.35 (m, 20H)

Elementaranalyse: Berechnet C 63.06 %, H 4.79 %, S 3.14 %

Gefunden C 63.98 %, H 5.06 %, S 2.50 %

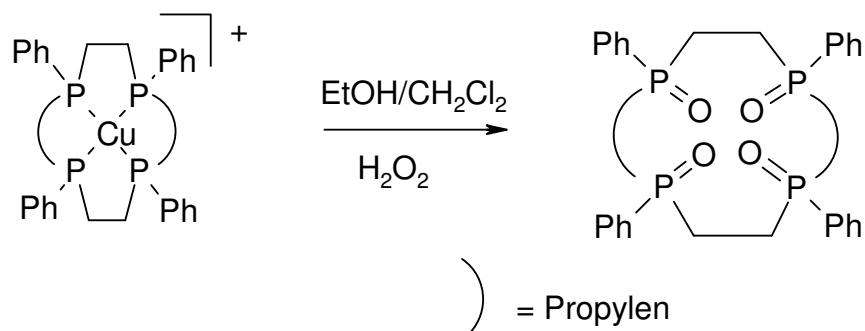
Dieses Produkt wurde in einem Zweiphasen-Gemisch aus Dichlormethan und wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerührt und das Produkt NMR-spektroskopisch untersucht.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -8.9 (sehr breit 4 P)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 2.47 (m 4 H); 7.23 (m 16 H) 7.4 (m 4 H)

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 26.6 (m 2 C); 129, 130.5, 132.2 (m 24 C)

### 3.3.9 Demetallierung des Cu(I)cyclo-*et*<sub>2</sub>*pr*<sub>2</sub>P<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

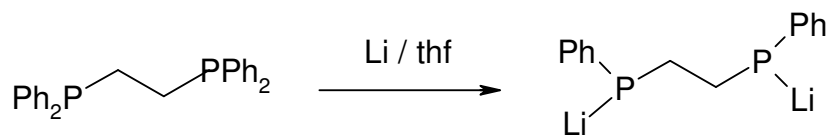


50 mg des Kupfer-Komplexes wurden vorgelegt und in einem Zweiphasen-Gemisch von Dichlormethan und Ethanol mit Überschuss 30 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Das untersuchte Produkt wurde NMR-spektroskopisch untersucht und es ergab sich eine Vielzahl von Signalen, die zu verschiedenen Produkten gehören.

Elementaranalyse: Berechnet C 69.30 %, H 5.86 %

Gefunden C 53.00 %, H 5.89 %, S 0.46 %

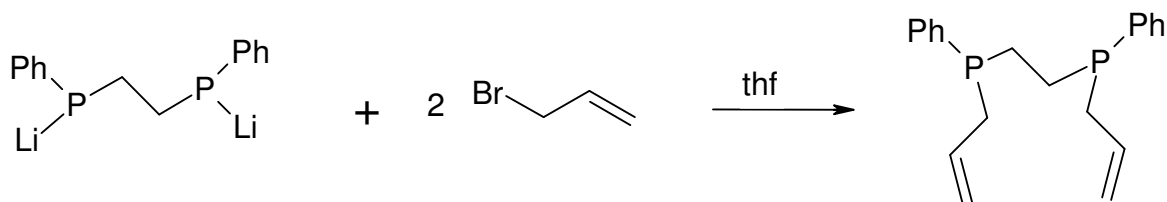
### 3.3.10 Synthese von 1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)ethan (**Lippe**)



2.29 g (0.33 mol) Lithium wurden zu 60 mL thf gegeben und bei 0 °C mit einer Lösung von 13.98 g (0.0339 mol) 1,3-Bis(diphenylphosphino)ethan in 80 mL thf über den Zeitraum einer Stunde tropfenweise versetzt. Während der Zugabe färbte sich die Lösung braun-orange. Nach dem Erhitzen unter Rückfluss (45 min) wurde die nun dunkelrote Lösung filtriert und auf ein Volumen von 20 mL eingeeengt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde filtriert, zweimal mit 5 mL kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Bei diesem Produkt dieser Reaktion handelt es sich nicht um Lippe·4thf, sondern um das Dimer, das am besten als  $\{\text{Li}_2\text{ppp}\cdot 4\text{thf}\}_2$  beschrieben werden kann. Da sich jedoch der Name Lippe für das dppe-Analogon durchgesetzt hat, welches auch als Dimer kristallisiert, wird im Folgenden der Begriff Lippe für das oben genannte Dimer verwendet.

Die Durchführung von Elementaranalysen hat nie zu realistischen Werten geführt. Das Produkt ist vermutlich so luft- und wasserempfindlich, dass es sich während der Vorbereitung zersetzt.

### 3.3.11 Synthese von 1,2-Bis(allylphenylphosphino)ethan (**Allylppe**)



5.33 g (9.8 mmol) Lippethf<sub>4</sub> wurden in 70 mL thf gelöst und 1.55 mL (2.16 g, 20 mmol) Allylbromid langsam zugetropft. Die anfangs stark gelb-orange Farbe wurde beim Zutropfen nach und nach weniger intensiv. Kurz vor Ende des Zutropfens entfärbte sich die Lösung schlagartig. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, und im Gegensatz zu ähnlichen Reaktion (Synthese des *pr*P<sub>4</sub>) wurde auf weiteres Erhitzen verzichtet. Der Lösung wurde 20 mL Wasser zugesetzt und das thf mit einer Spritze entfernt. Das Wasser wurde zweimal mit je 20 mL Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

Die Lösungsmittel wurden i. Vak. eingeeengt und man erhielt nach Zugabe von Cyclohexan das gewünschte Allylppe, welches als Öl anfällt.

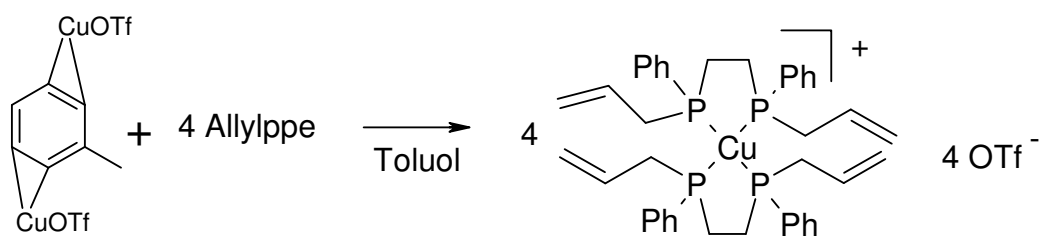
<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -20.85, -20.62 (s, 2P, *R* bzw. *S*-Form)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.69 (m, 4H); 2.5 (m, 4H); 4.9 (m, 4H); 5.6 (m, 2H) 7.4 (m, 10H)

Elementaranalyse: Berechnet C 74.06 %, H 6.84 %

Gefunden C 71.03 %, H 5.92 %

### 3.3.12 Synthese des Bis(1,2-bis(allylphenylphosphino)ethan)Kupfer(I)-Komplexes (**Cu(allylppe)<sub>2</sub>**)

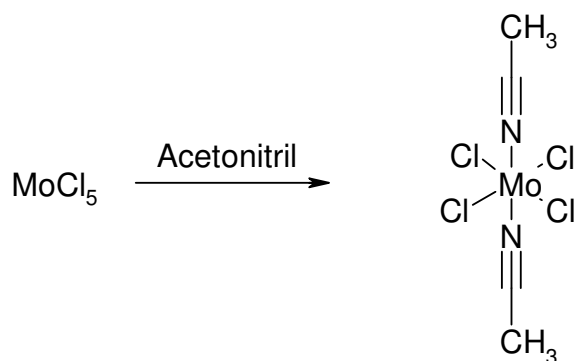


Es wurden 0.8 g (2.5 mmol) Allylppe in 30 mL Toluol mit 0.31 g (0.625 mmol) Cu(I)-Toluol-Triflatkomplex versetzt. Die Lösung wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt und das Toluol i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst und das Produkt mit 15 mL Diethylether ausgefällt.

Die NMR-Spektren gaben keine eindeutigen Informationen.

### 3.4 Molybdän-Komplexe

#### 3.4.1 Synthese von Bis(acetonitril)tetrachloromolybdän(IV)



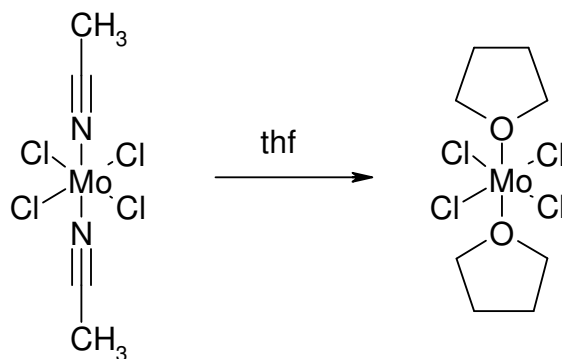
Zu 100 mL Acetonitril wurden vorsichtig 20.0 g (73.0 mmol)  $\text{MoCl}_5$  zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend 2 h gerührt und über Nacht stehengelassen. Das Produkt wurde abfiltriert und mit 20 mL Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt war ein hellbraunes Pulver.

Ausb.: 16.25 g (50.8 mmol) 69 % Lit: 77 - 86 %

Elementaranalyse: Berechnet	C 15.02 %	H 1.89 %	N 8.76 %
Gefunden	C 14.01 %	H 1.76 %	N 9.41 %



### 3.4.2 Synthese von Tetrachlorobis(thf)molybdän(IV)

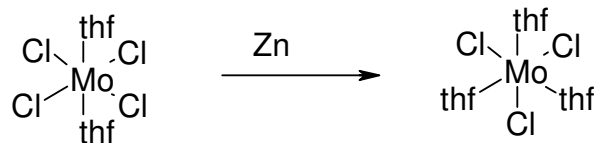


Eine Suspension von 16 g (50.0 mmol) Bis(acetonitril)tetrachloromolybdän(IV) in 70 mL thf wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit 20 mL thf gewaschen und i. Vak. getrocknet. Der anfangs ockerfarbene Feststoff begann sich beim Trocknen leicht dunkelbraun zu färben.

Ausbeute: 20.2 g (52.9 mmol)

Elementaranalyse: Berechnet	C 25.16 % H 4.22 %
Gefunden	C 23.46 % H 3.56 %

### 3.4.3 Synthese von Trichlortris(thf)molybdän(III)



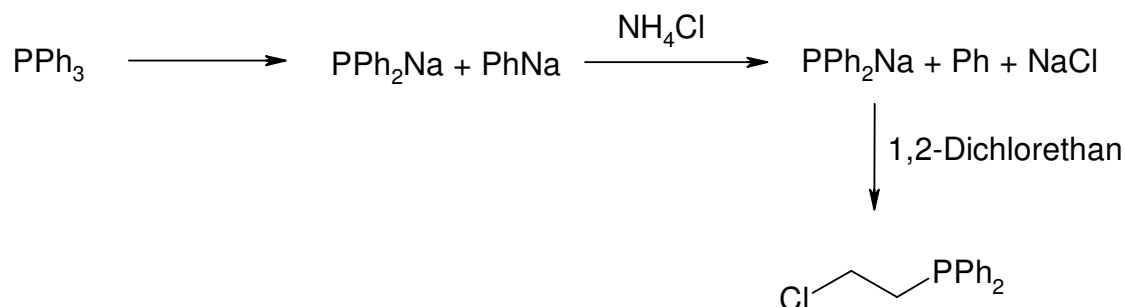
9.0 g (23.5 mmol) Tetrachlorobis(thf)molybdän(IV), 15 g (230 mmol) Zinkgranalien und 45 mL Dichlormethan wurden bei 0°C mit 30 mL thf versetzt. Jetzt musste die Lösung so lange gerührt werden, bis sich das ockerfarbene Edukt vollständig gelöst hat und die Lösung eine blaue Farbe besitzt. Beim Auftreten einer violetten Farbe ist in der Regel ein anderes Nebenprodukt entstanden. Die blaue Lösung wurde filtriert und der schwarze Rückstand dreimal mit 10 mL thf gewaschen.

Ausbeute: 4.6 g (11.9 mmol) 47 % Lit.: 61 – 76 %<sup>111</sup>

Elementaranalyse: Berechnet C 34.43 %, H 5.78 %, N 0 %

Gefunden C 34.42 %, H 5.31 %, N 0.02 %

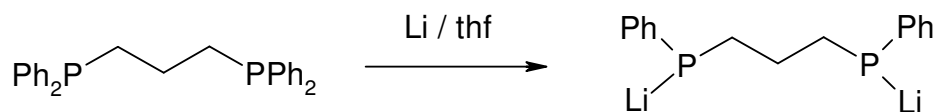
### 3.4.4 Synthese von 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan<sup>112</sup>



Zu ca. 250 mL kondensiertem Ammoniak wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  5.75 g (0.25 mol) Natrium gegeben. Die entstandene blaue Lösung wurde 1 Stunde gerührt. Dann wurde über den Zeitraum von 15 Minuten 32.8 g (0.125 mol) Triphenylphosphin hinzugegeben, wobei sich die Lösung rot färbte. Nach einer Stunde Rühren wurden 6.25 g (0.118 mol) Ammoniumchlorid (getrocknet bei  $100^\circ\text{C}$ ) hinzugegeben und die Lösung eine weitere Stunde gerührt. Die nun orange Lösung wurde in ein  $-78^\circ\text{C}$  kaltes Gemisch von 25 mL 1,2-Dichlorethan (1.3-facher Überschuss) und 25 mL Toluol gegeben. Das Ammoniak wurde über Nacht abgedampft, 50 mL Toluol hinzugegeben, die Lösung zweimal mit durch Ausfrieren entgastem Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und 100 mL heißes Ethanol hinzugegeben. Der beim Abkühlen entstandene weiße Niederschlag wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 79 %

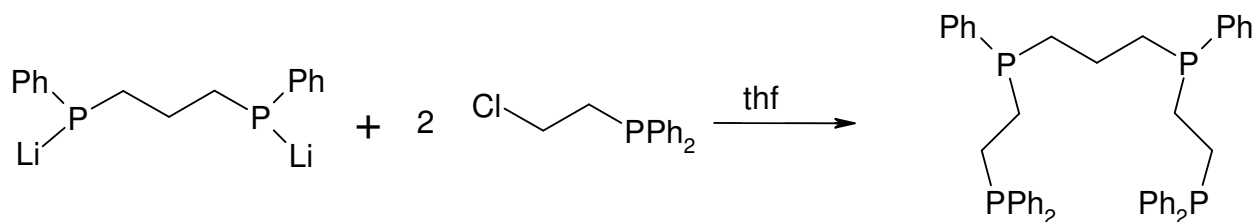
Elementaranalyse: Berechnet	C 67.6 %, H 5.7 %, Cl 14.2 %
Gefunden	C 68.4 %, H 6.2 %, Cl 13.4 %

3.4.5 Synthese von 1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)propan (**Lippp**)

2.29 g (0.33 mol) Lithium wurden zu 60 mL thf gegeben und bei 0 °C mit einer Lösung von 13.98 g (0.0339 mol) 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan in 80 mL thf über den Zeitraum einer Stunde tropfenweise versetzt. Während der Zugabe färbte sich die Lösung braun-orange. Nach dem Erhitzen unter Rückfluss (45 min) wurde die nun dunkelrote Lösung filtriert und auf ein Volumen von 20 mL eingeeengt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde filtriert, zweimal mit 5 mL kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Bei diesem Produkt dieser Reaktion handelt es sich nicht um Lippp·4thf, sondern um ein Dimer, das am besten als  $\{\text{Li}_2\text{ppp}\cdot 4\text{thf}\}_2$  beschrieben werden kann. Da sich jedoch der Name Lippp bzw. Lippe für das dppe-Analogon eingebürgert hat, welches auch als Dimer kristallisiert, wird in dieser Arbeit auch im folgendem der Begriff Lippp für das oben genannte Dimer verwendet.

Die Durchführung von Elementaranalysen hat nie zu realistischen Werten geführt. Das Produkt ist so luft- und wasserempfindlich, dass es sich vermutlich während der Vorbereitung zersetzt.

### 3.4.6 Synthese von 1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecan, (*prP*<sub>4</sub>)



Eine Lösung von 2.7 g (10.8 mmol) 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan in 40 mL thf wurde über einen Zeitraum von einer Stunde zu einer eisgekühlten Lösung von 3.03 g (5.4 mmol) 1,3-Bis(lithiumphenylphosphido)propan in 100 mL thf getropft. Die klare hellgelbe Lösung wurde mit der Zeit farblos. Die Reaktionsmischung wurde 0.75 h unter Rückfluss erhitzt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Unter starkem Rühren wurden 10 mL einer wässrigen gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase mit 20 mL thf gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Trockenmittel wurde abfiltriert. Die Lösung wurde auf 10 mL eingeeengt, 15 mL Ethanol hinzugegeben und über Nacht kalt gestellt. Das Produkt fiel als weißer Feststoff aus, wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 2.86 g (4.1 mmol) 76 %

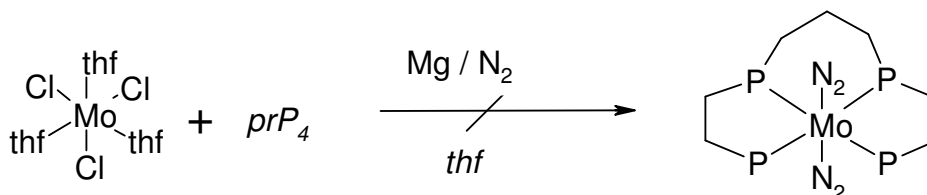
<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -20.73, -20.55 (s, 2P, *R* bzw. *S*-Form); -12.4, -12.26 (s, 2P(terminal))

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.33 (m, 2H); 1.69 (m, 8H); 1.93 (m, 4H); 7.25 (m, 30H)

Elementaranalyse: Berechnet C 75.43 % H 6.48 %

Gefunden C 75.23 % H 6.58 %

### 3.4.7 Reduktion von $\text{MoCl}_3\text{thf}_3$ mit Mg



#### Variante I

1.5 g (3.76 mmol)  $\text{MoCl}_3\text{thf}_3$  und 3.22 g (4.71 mmol)  $\text{prP}_4$  wurden in  $\text{thf}$  gelöst und mit 2 g (Magnesiumspänen versetzt. Das Gemisch wurde mit Ultraschall aktiviert und 18 h bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das Magnesium und weißer Feststoff wurden abfiltriert und die Lösung auf die Hälfte eingeeengt. Es fiel ein brauner Feststoff aus. Die Mischung wurde 5 h bei  $-40^\circ\text{C}$  aufbewahrt, und der Feststoff abgefrittet.

#### Elementaranalyse:

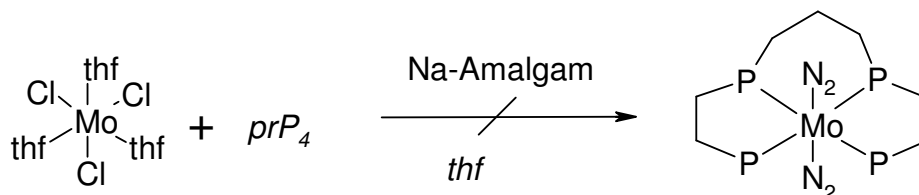
Berechnet	C 61.73 %, H 5.30 %, N 6.70 %
Berechnet $\text{MoCl}_2\text{prP}_4$	C 60.65 %, H 5.21 %, N 0.00 %, Cl 8.33 %
Berechnet $\text{MoCl}_3\text{prP}_4$	C 58.23 %, H 5.00 %, N 0.00 %, Cl 11.99 %
Gefunden	C 59.28 %, H 5.78 %, N 0.00 %, Cl 13.73 %

#### Variante II

370 mg (0.54 mmol)  $\text{prP}_4$  und 226 mg (0.54 mmol)  $\text{MoCl}_3\text{thf}_3$  wurden in 40 mL  $\text{thf}$  gelöst und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 h wurde 0.13 g (5.4 mmol) granuliertes Magnesium als Reduktionsmittel zugegeben. Es wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildeten Feststoffe und das überschüssige Magnesium wurden abgetrennt und die Lösung bis zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether ausgefällt.

Elementaranalyse:	Berechnet	C 60.65 % H 5.21 % Cl 8.33 %
	Gefunden	C 56.49 % H 5.81 % Cl 8.53 %

### 3.4.8 Synthese eines Mo-Komplexes mit $prP_4$

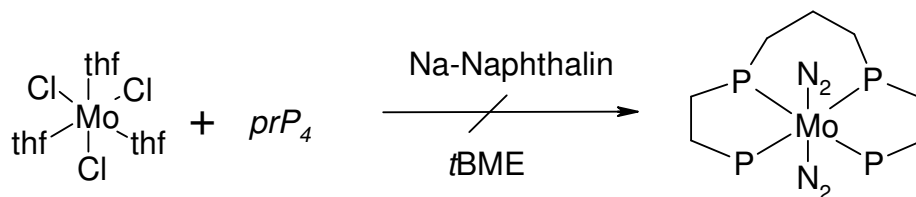


Es wurden 0.426 g (1 mmol)  $MoCl_3thf_3$  und 0.684 g (1 mmol)  $prP_4$  in 50 mL gelöst und auf vorbereitetes Natriumamalgam gegeben. Nach Zugabe des braun-orangenem Gemischs änderte sich die Farbe nach einer halben Stunde zu grau-grün. Später war die Lösung schwarz mit einem Gelbstich. Es wurde über Nacht gerührt und die Lösung über dem Amalgam mit einer Spritze abgetrennt. Es wurde eine Nacht bei  $-40^\circ C$  kaltgestellt, wobei sich ein Quecksilber-Spiegel im Kolben bildete. Die Lösung wurde erneut von dem Quecksilber abgetrennt und stark eingeeengt. Nach Zugabe von Methanol fiel ein braun-gelbes Produkt aus.

#### Elementaranalyse:

Berechnet	C 61.73 %, H 5.30 %, N 6.70 %
Berechnet $MoCl_2 prP_4$	C 60.65 %, H 5.21 %, N 0.00 %, Cl 8.33 %
Berechnet $MoCl_3 prP_4$	C 58.23 %, H 5.00 %, N 0.00 %, Cl 11.99 %
Gefunden(1)	C 55.88 %, H 5.72 %, N 0.00 %, Cl 13.04 %
Gefunden(2)	C 60.53 %, H 5.53 %, N 1.77 %, Cl 0.00 %

### 3.4.9 Reduktion mit Natrium-Naphthalin



Zunächst wurde eine Natrium-Naphthalin-Lösung hergestellt. Hierzu wurden 0.0464 g (2.104 mmol) Natrium und 0.258 g (2.015 mmol) Naphthalin in 20 mL thf gelöst.

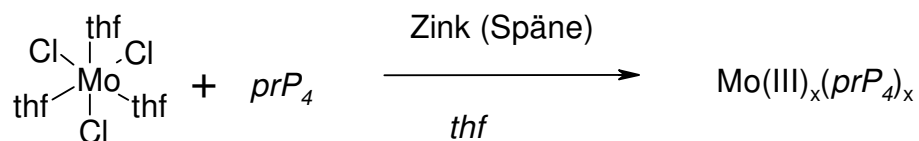
Da die folgende Reduktion in thf nicht abläuft, wurde das thf i. Vak. entfernt, und das Natriumnaphthalin in 20 mL *tert*-Butyl-methylether aufgenommen.

0.0566 g (0.082 mmol)  $prP_4$ -Ligand und 0.0126 g (0.032 mmol) Trichlorotris-((thf)<sub>3</sub>-molybdän(III)) wurden in 15 mL *tert*-Butyl-methylether suspendiert. Zu der roten Lösung wurden 2.26 mL der vorbereiteten Natriumnaphthalin-Lösung gegeben.

Die Lösung wurde über Nacht gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. Es wurde ein IR-Spektrum angefertigt, in welchen allerdings nicht die charakteristische N-N-Schwingung zu erkennen waren.



### 3.4.10 Reduktion mit Zink



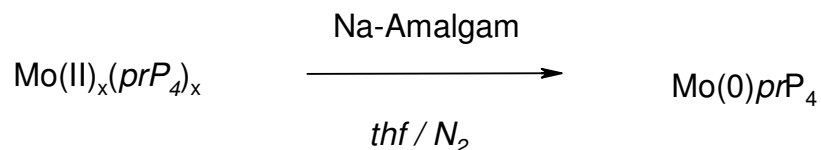
370 mg (0.54 mmol)  $prP_4$  und 226 mg (0.54 mmol)  $MoCl_3thf_3$  wurden in 40 mL thf gelöst und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 h wurde 0.4 g (5.4) granuliertes Zink als Reduktionsmittel zugegeben. Es wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildeten Feststoffe und das überschüssige Zink wurde abgetrennt und die Lösung bis zur Trockene eingeeengt. Der Feststoff wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether ausgefällt.

Ausbeute: 130 mg

Elementaranalyse:

Berechnet $MoCl_2prP_4$	C 60.65 %, H 5.21 %, N 0.00 %, Cl 8.33 %
Berechnet $MoCl_3prP_4$	C 58.23 %, H 5.00 %, N 0.00 %, Cl 11.99 %
Gefunden	C 53.04 %, H 4.83 %, N 0.00 %, Cl 12.01 %

### 3.4.11 Reduktion des „Zn-Produktes“ mit Na/Hg



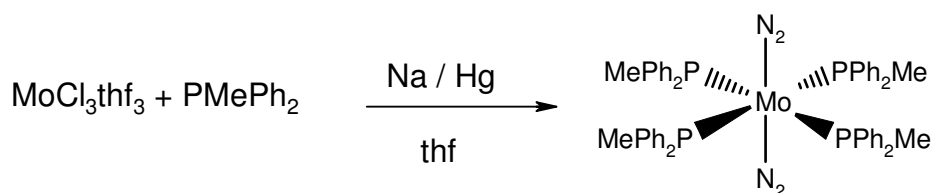
130 mg (0.15 mmol) des Produktes aus der Reduktion mit Zink wurden in thf gelöst und auf vorbereitetes Natriumamalgam mit 0.07 g Natrium (3 mmol) gegeben. Die gelbliche Lösung wurde grün. Es wurde über Nacht gerührt und die überstehende Lösung mit einer Spritze abgetrennt. Die Lösung wurde stark eingeeengt, und das restliche Lösungsmittel durch einen Stickstoffstrom entfernt.

Im IR-Spektrum war keine auf koordinierten Stickstoff hinweisende Bande zu erkennen.

#### Elementaranalyse:

Berechnet	C 61.73 %, H 5.30 %, N 6.70 %, Cl 0.0 %
Gefunden	C 45.33 %, H 7.11 %, N 0.21 %, Cl 3.0 %

### 3.4.12 Synthese des *trans*-Bis-distickstoff-tetrakis-(diphenylmethylphosphino)-molybdän(0)



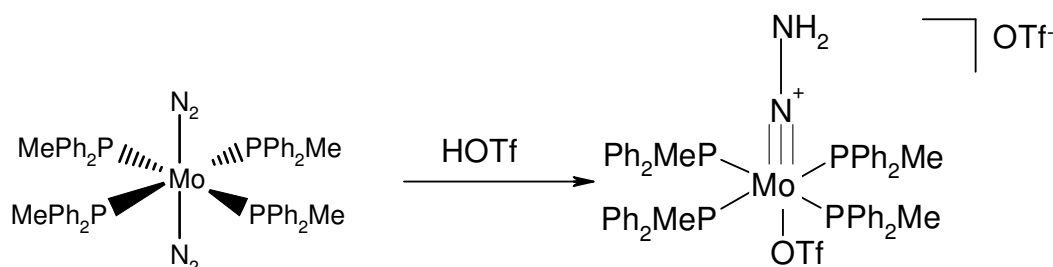
Ein Amalgam aus 0.2 g (8.7 mmol) Natrium in 1.6 mL (20.8 g, 0.10 mmol) Quecksilber wurde in 35 mL thf suspendiert. Anschließend wurden 2.58 g (12.9 mmol) Diphenylmethylphosphin hinzugefügt und 1.4 g (3.6 mmol) Trichlorotris(terahydrofuran)molybdän(III) zugesetzt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht kräftig gerührt. Die Reaktionslösung durchlief während der Reaktionszeit einen Farbwechsel von tiefgrün zu rostbraun.

Die Quecksilberreste und das bei der Reaktion entstandene Natriumchlorid wurden abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde in etwa 6 mL Toluol gelöst und mit 45 mL Methanol als Fällungsreagenz versetzt. Über Nacht fiel bei -40 °C ein rostbrauner Niederschlag aus. Dieser wurde aus Toluol/Methanol umkristallisiert und man erhielt einen orangefarbenen Feststoff als Produkt.

Ausbeute: 1.55 g (1.63 mmol) 45 %

Elementaranalyse: Berechnet	C 65.55 %, H 5.50 %, N 5.88 %
Gefunden	C 65.63 %, H 5.42 %, N 4.41 %

### 3.4.13 Versuche der Darstellung des Tetrakis(diphenylmethylphosphino)hydrazido(triflato)molybdän(IV)



#### Variante I

Zu einer Lösung aus 600 mg (630  $\mu$ mol) Bis-distickstoff-tetrakis(diphenylmethylphosphino)-molybdän(0) in 40 mL Benzol wurden 220 mg (1.46 mmol) Trifluormethansulfonsäure gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der öartige Rückstand wurde in 5 mL thf gelöst und mit 15 mL Diethylether versetzt. Über Nacht fiel in der Kälte ein grau-grünes Produkt aus, welches abfiltriert, getrocknet und charakterisiert wurde.

#### Variante II

Durchführung der unter I) beschriebenen Synthese unter Ersatz des Lösungsmittels Benzol durch Toluol. Die gesamte Reaktion wird bei -20 °C durchgeführt. Die Reaktionsdauer wurde auf 10 Minuten begrenzt. Das durch Zugabe von Diethylether ausfallende Produkt wurde kalt filtriert und getrocknet.

Beide Varianten ergaben das gleiche Produkt, in dem kein Stickstoff mehr vorhanden ist.

Ausbeute: 50 %

Elementaranalyse: Berechnet	C 52.48 %, H 4.49 %, N 2.31 %, S 5.29 %
Gefunden	C 48.63 %, H 4.24 %, N 0.03 %, S 6.90 %

### 3.4.14 Umsetzung in Lösung mit äquimolarer Menge Acetonitril

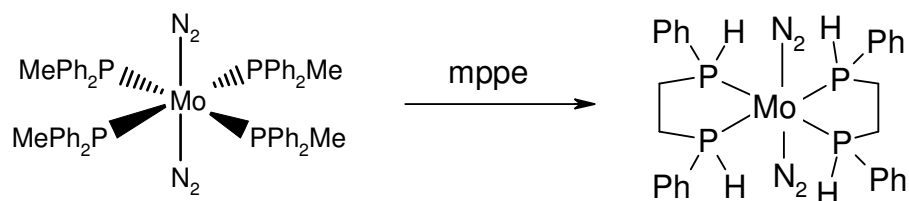


123 mg (129  $\mu\text{mol}$ ) *trans*-Bis-distickstoff-tetrakis(diphenylmethylphosphino)-molybdän(0) wurden in 10 mL thf gelöst. Es ergab sich eine klare rote Lösung. Zu dieser Lösung wurden 6  $\mu\text{L}$  (129  $\mu\text{mol}$ ) Acetonitril zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, wobei die Farbe der Lösung auf braun umschlug. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. bis auf 10 mL eingeeengt und mit 12 mL Diethylether als Fällungsreagenz versetzt, wobei ein dunkler Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.021 g 17 %

Elementaranalyse: Berechnet	C 67.15 %, H 5.74 %, N 4.35 %
Gefunden	C 35.63 %, H 5.05 %, N 2.67 %

### 3.4.15 Ligandenaustausch von $\text{PPh}_2\text{Me}$ durch mppe



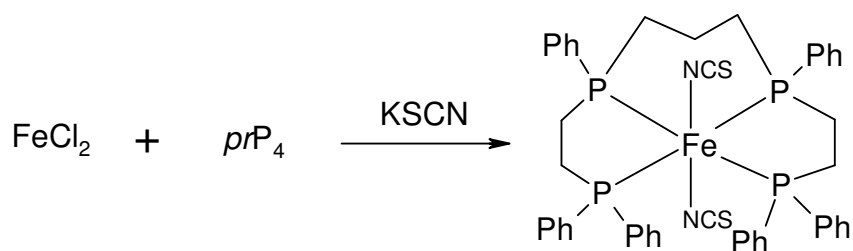
Zu 109 mg (114.4  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$  in Dichlormethan wurden 115 mg 1,2-Bis(monophenylphosphino)ethan (mppe) gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Farbe der Lösung schlug von rot auf hellbraun um. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. zur Hälfte entfernt und als Fällungsreagenz Methanol hinzugegeben. Beim Einengen erschien die Farbe der Lösung braunrot, bei Zugabe des Methanols wurde die Lösung deutlich heller rot und es fiel flockenähnlich ein bräunlich erscheinender Feststoff aus. Beim Abfiltrieren ergab sich jedoch kein weiter analysierbarer Rückstand.

### 3.5 Eisen-Komplexe

Nach den aufgeführten Versuchen einen  $\text{MoprP}_4$ -Komplex zu bilden, wird ein  $\text{Fe(II)}$ -Komplex hergestellt, um weitere Untersuchungen an den genannten Ligandsystemen vorzunehmen.

Aufgrund der sehr guten Kristallisationseigenschaften dieses Eisen-Komplexes ergab sich die Strategie, weitere Komplexe auf dieser Basis darzustellen und auch hier die Zyklisierung durchzuführen.

#### 3.5.1 Synthese von *trans*- und *cis*- $\alpha$ -Thiocyanato-1,1,4,8,11,11-hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecaneisen(II) ( $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{prP}_4$ )

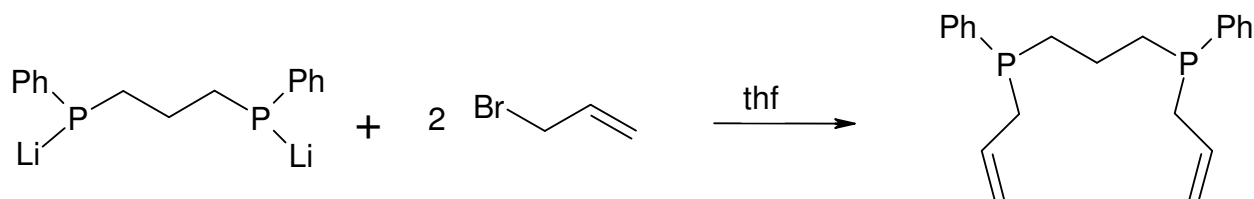


48.6 mg (0.50 mmol) Kaliumthiocyanat, gelöst in 10 mL Ethanol, wurden tropfenweise zu 31.7 mg (0.25 mmol)  $\text{FeCl}_2$  und 171.2 mg (0.25 mmol)  $\text{prP}_4$ , suspendiert in einem Gemisch aus 15 mL Ethanol und 10 mL Dichlormethan, hinzugegeben. Es erfolgte unmittelbar ein Farbumschlag nach rot. Der entstandene Niederschlag (70.0 mg), bestehend ca. 80 % *trans*- und 20 % *cis*-Isomer sowie anorganischen Salzen, wurde abfiltriert.

Ausbeute: 80 % *cis* + *trans*

Elementaranalyse:

Berechnet	C 63.09 %, H 5.18 %, N 3.27 %, S 7.49, Cl 0.00 %
Gefunden	C 59.63 %, H 4.25 %, N 2.92 %, S 7.04, Cl 2.6 %

3.5.2 Synthese von 1,2-Bis(allylphenylphosphino)ethan (**Allylppp**)

5 g (9.8 mmol) Lippptf<sub>4</sub> wurden in 70 mL thf gelöst und 1.54 mL (2.16 g, 20 mmol) Allylbromid langsam zugetropft. Die anfangs stark gelb-orange Farbe wurde beim Zutropfen nach und nach weniger intensiv. Kurz vor Ende des Zutropfens entfärbte sich die Lösung schlagartig. Es wurde noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt, und im Gegensatz zu ähnlichen Reaktionen (Synthese des *prP*<sub>4</sub>) wurde auf weiteres Erhitzen verzichtet. Der Lösung wurde 20 mL Wasser zugesetzt und das thf mit einer Spritze entfernt. Das Wasser wurde zweimal mit je 20 mL Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

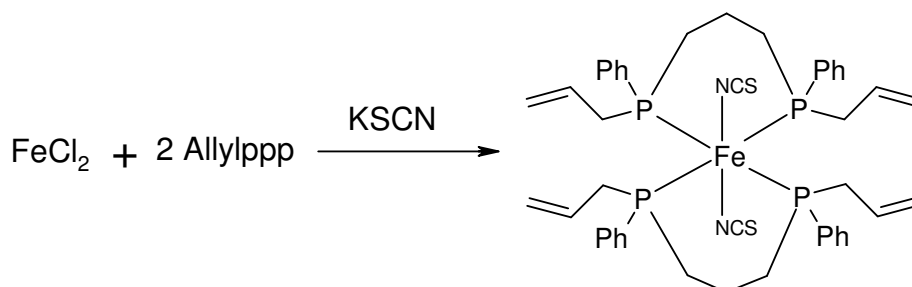
Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und man erhielt ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum reines Allylppp.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -25.52, 25.61 (s, 2P, *R* bzw. *S*-Form)

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.55 (m, 2H); 1.87 (m, 4H); 2.5 (m, 4H); 4.9 (m, 4H); 5.7 (m, 2H)  
7.4 (m, 10H)



### 3.5.3 Synthese von $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ -Komplexen



Zu einer Lösung von 5.4 g (5.5 mmol) Kaliumthiocyanat (KSCN) und 285 mg (2.25 mmol) Eisen(II)chlorid in 35 mL Ethanol und 22 mL Dichlormethan wurde 1.1 g (5.5 mmol) Allylppp gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das bei der Reaktion anfallende Kaliumchlorid wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde i.Vak. eingeeengt und der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen. Und mit Ethanol als Fällungsreagenz versetzt. In der Kälte fiel ein violett-roter Niederschlag aus, der abfiltriert und i.Vak. getrocknet wurde.

Ausbeute: 545 g (0.64 mmol) 28 %

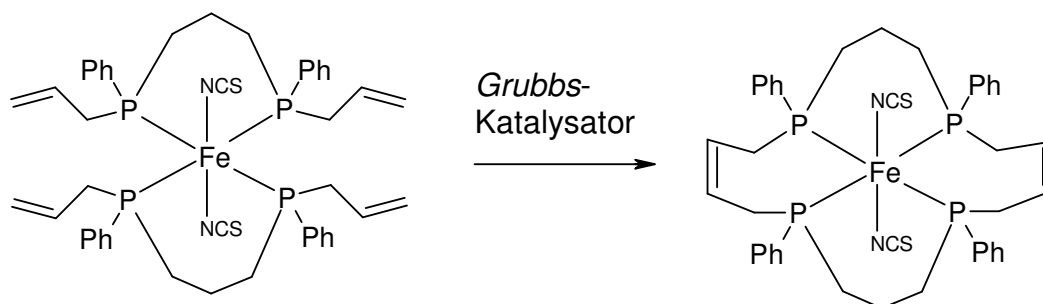
$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  16.57 (m, 4P, *R* bzw. *S*-Form)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.18 (m, 4H); 1.85 (m, 8H); 2.8 (m, 8H); 5.16 (m, 8H); 5.86 (m, 4H); 7.16 (m, 20H)

Elementaranalyse: Berechnet C 61.97 %, H 6.15 %, N 3.28 %, S 7.52 %

Gefunden C 60.91 %, H 7.04 %, N 3.13 %, S 4.85 %

### 3.5.4 Zyklisierung des $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ durch *Grubbs*-Katalysator

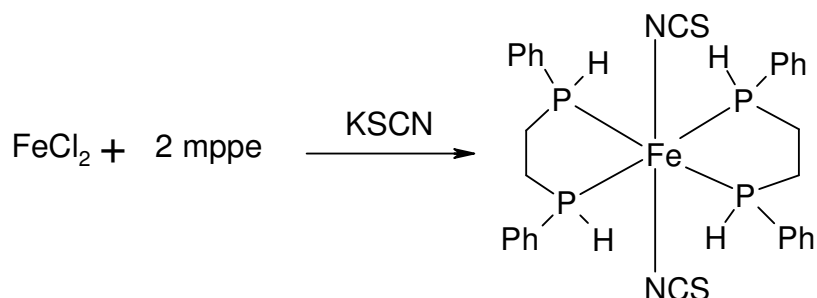


Zu einer Lösung aus 103 mg (120.8  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})$  in 180 mL Dichlormethan wurde 16.4 mg (20  $\mu\text{mol}$ ) *Grubbs*-Katalysator der 1. Generation zugefügt. Die Farbe der Lösung wechselte von rosarot auf orange-braun. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 3 d gerührt. Die Reaktion wurde mit einigen Tropfen Anilin gequencht und das Produkt mit Hexan ausgefällt.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  31.9 (m, 4P, *R* bzw. *S*-Form)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.89-1.98 (m, H); 4.9 (m Allyl-Protonen); 7.55 (m, H)

### 3.5.5 Synthese von Bis(1,2-Bis(monophenylphosphino)ethan)Eisen(II)thiocyanato-Komplexen (**Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>(mppe)<sub>2</sub>**)



1 g (4 mmol) mppe wurden zu einer Suspension von 0.25 g (2 mmol)  $\text{FeCl}_2$  und 0.38 g (4 mmol) KSCN in thf zugetropft. Die Lösung wurde nach Zugabe des ersten Tropfens mppe sofort tief rot. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der weiße Rückstand (KCl) abgefiltert.

Der Komplex wurde als rotes Produkt aus thf mit n-Hexan ausgefällt.

Ausbeute: 450 mg (34 %)

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  70.81 (m, 4P, *R* bzw. *S*-Form)

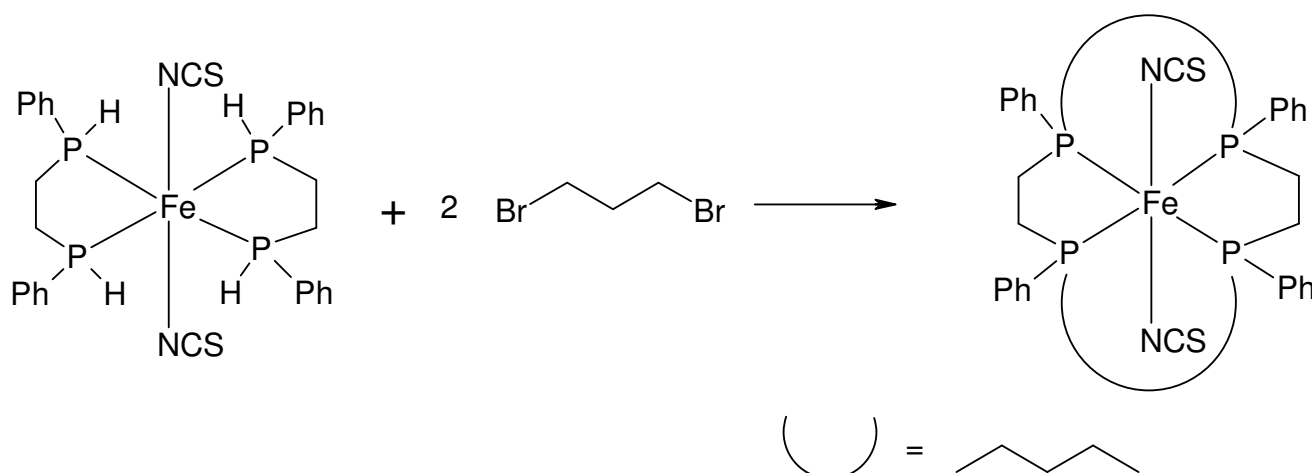
Elementaranalyse:

Berechnet	C	54.23 %	H	4.85 %	N	4.22 %	S	9.65 %
Gefunden	C	46.81 %	H	4.42 %	N	5.42 %	S	12.01 %
Gefunden*	C	58.75 %	H	4.59 %	N	3.65 %	S	6.47 %
Gefunden**	C	55.04 %	H	5.45 %	N	2.17 %	S	4.40 %

\* aus Benzol/Hexan ausgefällt

\*\* nicht zyklisiertes Produkt trotz Rückfluss in EtOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und aus Benzol Hexan ausgefällt

### 3.5.6 Synthese des von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan Eisen(II) Thiocyanato-Komplex (**Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>cyclo-*et*<sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>**)

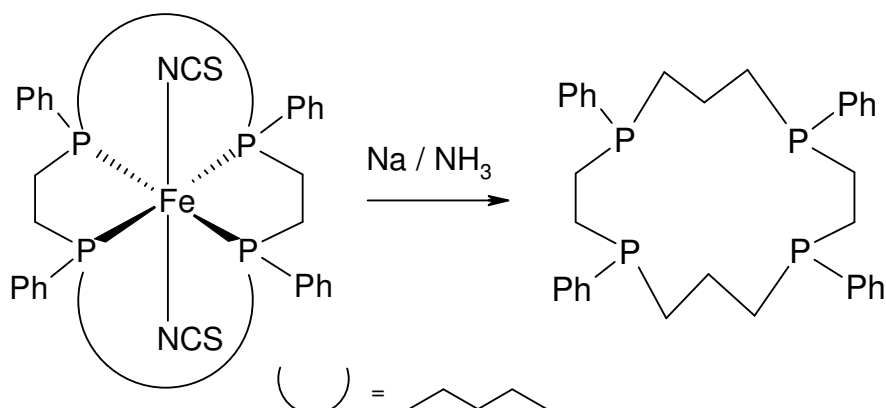


50 mg (0.075 mmol)  $\text{Fe}(\text{mppe})_2(\text{NCS})_2$ -Komplex wurde in Ethanol gelöst und 0.015 mL (0.03 g, 0.15 mmol) 1,3-Dibrompropan zugegeben. Erst nachdem 0.08 g (0.6 mmol) Kaliumcarbonat zugesetzt wurden, wurde die Lösung von leicht rot zu einem intensiven rot-orange. Das Gemisch wurde 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und das Ethanol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 4 mL Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether wurde der Komplex als rotes Pulver ausgefällt.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  69.7 (m 4 P, *R* bzw. *S*-Form)

Elementaranalyse: Berechnet	C 58.07 %, H 5.41 %, N 3.76 %, S 8.61 %
Gefunden	C 57.09 %, H 5.41 %, N 2.83 %, S 5.22 %
Berechnet (mppe)	C 54.23 %, H 4.85 %, N 4.22 %, S 9.65 %

### 3.5.7 Demetallierung des $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}t_2\text{pr}_2\text{P}_4$ mit $\text{Na/NH}_3(\text{l})$



50 mg des Eisen-Komplexes, wurden in flüssigem Ammoniak gelöst und mit zweifachem Überschuss Natrium versetzt. Die bei  $-78^\circ\text{C}$  angesetzte Lösung wurde 4 h gerührt und im Anschluss, bei Raumtemperatur weiter gerührt, wobei sich das Ammoniak verflüchtigte. Durch Zugabe von Ethanol wurde überschüssiges Natrium zu Ethanolat umgesetzt und die Lösung bis zur Trockene eingedampft. Der freie Ligand wurde in Benzol gelöst und durch Ausschütteln mit Wasser von den entstandenen Salzen getrennt.

Weiteres Ausschütteln mit Diethylether und Wasser, und erneutem Ausschütteln der vereinten organischen Phasen mit Wasser führte zu einem Lösungsmittelgemisch, welches über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet wurde. Das Trocknen der Lösung i. Vak. führte zu einem klebrigen Produkt.

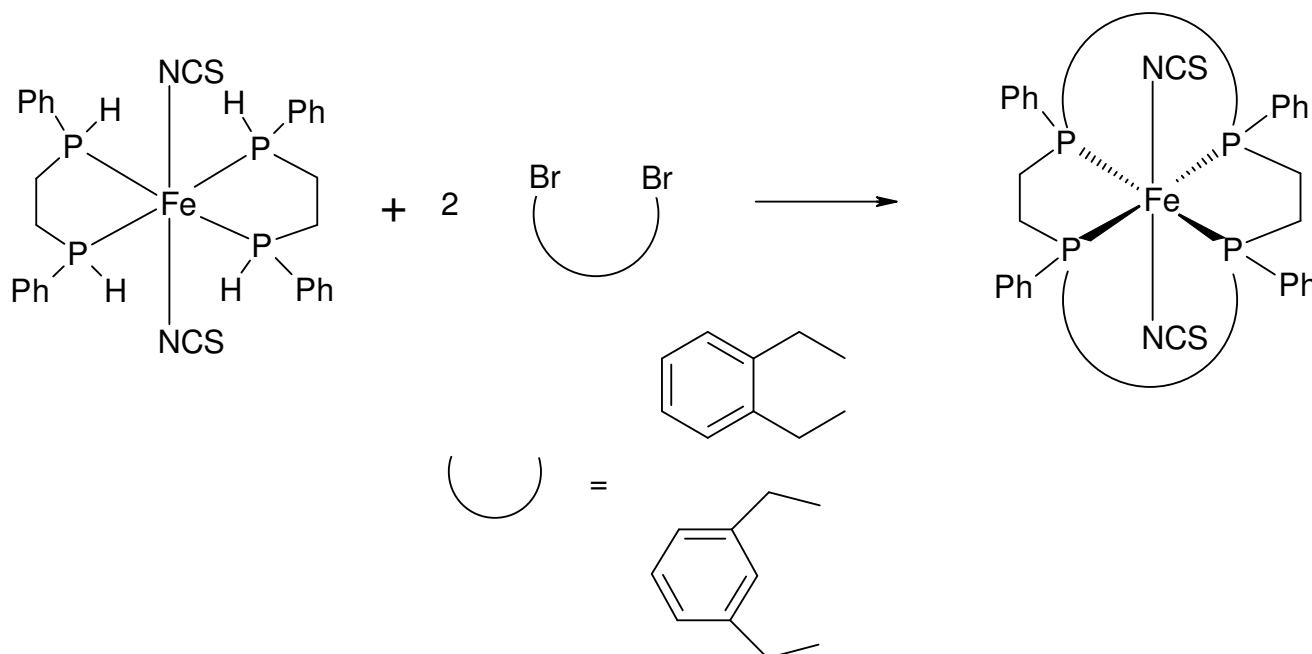
Elementaranalyse: Berechnet C 71.32 %, H 7.04 %

Gefunden C 43.55 %, H 5.96 %, N 0.67 %, S 0.72 %

Berechnet (mppe-Komplex)

C 54.23 %, H 4.85 %, N 4.22 %, S 9.65 %

3.5.8 Synthese von 6,9,16,19-Tetraphenyl-5,6,7,8,9,10,15,16,17,18,19,20-dodecahydridibenzol[*f*,*n*][1,4,9,12]tetraphosphacyclohexadecanFe(II)-Thiocyanato-Komplex (**Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>cyclo-et<sub>2</sub>xylo<sub>2</sub>P<sub>4</sub>**)



340 mg (0.512 mmol) Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>(mppe)<sub>2</sub> wurden in 80 mL Ethanol gelöst und 0.18 g (1.02 mmol)  $\alpha,\alpha$ -Dichlo-*o*-xylol und 1.38 g (10 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben. Es wurde 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde in wenig thf aufgenommen und nicht gelöstes Salz abfiltriert. Mit 20 mL Diethylether wurde ein hellrotes Produkt ausgefällt.

<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  66.8 (m, 4P, *R* bzw. *S*-Form)

Elementaranalyse: Berechnet	C 64.29 %, H 5.39 %, N 3.12 %, S 7.15 %
Gefunden	C 59.56 %, H 5.36 %, N 2.44 %, S 5.55 %
Berechnet (mppe-Komplex)	C 54.23 %, H 4.85 %, N 4.22 %, S 9.65 %

Der entsprechende Komplex mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo-*m*-xylol wurde auf dieselbe Weise hergestellt.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  65.8 (m 4 P, *R* bzw. *S*-Form)

Elementaranalyse: Berechnet	C 64.29 %, H 5.39 %, N 3.12 %, S 7.15 %
Gefunden	C 57.20 %, H 5.26 %, N 2.59 %, S 3.42 %
Berechnet (mppe-Komplex)	C 54.23 %, H 4.85 %, N 4.22 %, S 9.65 %





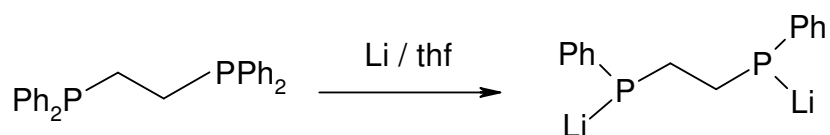
## 4 Darstellung der Ergebnisse

Dieses Kapitel beschäftigt sich eingehender mit den synthetischen Ergebnissen der Arbeit und diskutiert sie im Zusammenhang mit deren Zielsetzungen. Insbesondere werden hier die spektroskopischen Daten aufgezeigt und beschrieben.

### 4.1 Ligandsynthesen

Es gibt verschiedene Arten von Liganden, die für die Koordination an Molybdän, Kupfer, Nickel, Palladium oder Eisen benutzt werden können. Als grobe Einteilung sind hier einzähnige Liganden wie  $\text{PPh}_2\text{Me}$  oder  $\text{PMe}_3$ , zweizähnige wie  $\text{mppe}$  und  $\text{dppe}$  oder tetradentate wie der  $\text{prP}_4$  bzw. zyklische  $\text{P}_4$ -Liganden zu nennen. Diese tetradentaten Liganden werden teilweise jedoch ausgehend von zweizähnigen Liganden dargestellt.

#### 4.1.1 Lippe



Die Darstellung von Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)ethan)-octakis(tetrahydrofuran) (**Lippe**) verläuft in guten Ausbeuten. In der Literatur wird nach der Abspaltung eines Phenylringes die Lösung des Lippe in thf vom überschüssigen Lithium entweder heiß durch eine Fritte oder über Celite abgetrennt. Dieses Verfahren ist recht aufwendig und nicht in zufriedenstellender Zeit bzw. Ausbeute durchzuführen. Daher wurde jeweils die Lösung mit einer Kanüle in einen anderen Schlenk Kolben überführt. Diese Verfahrensweise ist auch für die Herstellung des  $\text{mppe}$  vorgeschlagen worden und kann für das Lippe übertragen werden.<sup>43</sup> Die Lösung muss heiß vom Lithium entfernt werden, weil Lippe in der kalten thf-Lösung ausfällt. Dadurch wurden die Poren der Fritte verstopft bzw. hat dieses Verfahren dazu geführt, dass überschüssiges Lithium mit ausgefällt wurde.

Die gute Kristallisationseigenschaft wurde genutzt, um aus einer frisch angesetzten Lippe-Lösung Kristalle auszubilden. Dieser Versuch war erfolgreich, wie in der folgenden Abbildung 4-1 zu erkennen ist.

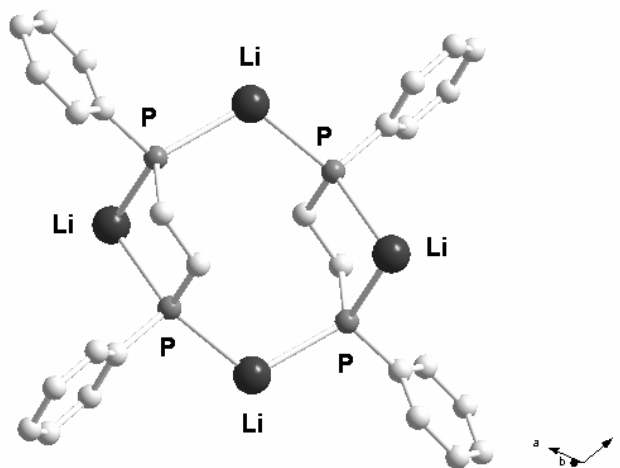
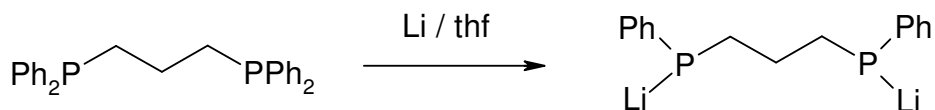


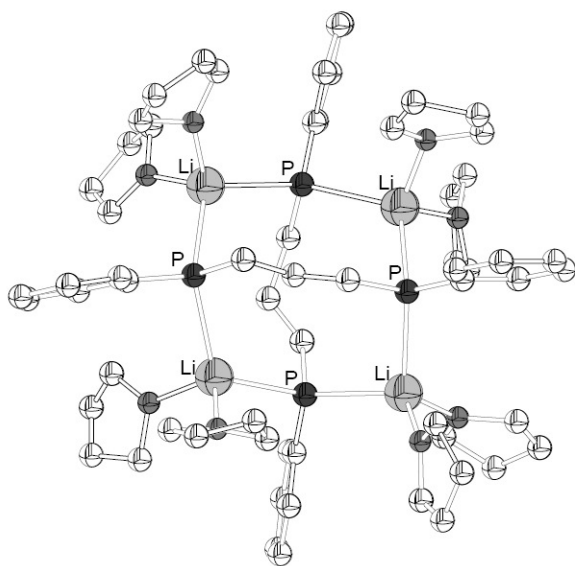
Abbildung 4-1: Kristallstruktur von Lippe.

Lippe kristallisiert übereinstimmend mit der Literatur monoklin in einer  $P2_1/c$  Raumgruppe.<sup>113</sup> Lippe hat, wie allgemein beschrieben, zwei thf an jedem Lithiumatom koordiniert. Aber anders als die Summenformel darstellt, liegt der Komplex in einer dimeren Form vor. Es ist zu erkennen (Abbildung 4-1), dass nicht jedes Phosphoratom ein einzelnes Lithium gebunden hat, sondern jede Lippe-Einheit ein Lithium enthält, welches zwischen den beiden Phosphiden platziert ist. Das zweite Lithium der jeweiligen Einheit befindet sich verbrückend zwischen den beiden Einheiten, wodurch sich das Dimer ausbildet.

#### 4.1.2 Lippp



Wie auch von Lippe, wurde von Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran) (**Lippp**) eine Kristallstruktur erhalten (Abbildung 4-2).<sup>114</sup> Sie zeigt eine ähnliche Koordination in Bezug auf die Lithiumatome.



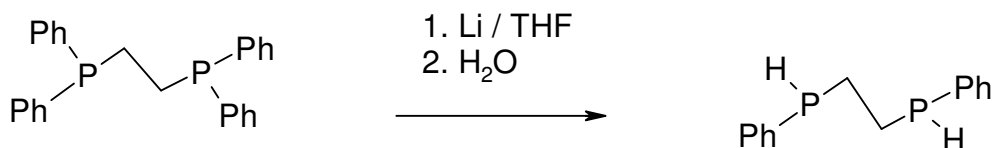
**Abbildung 4-2: Struktur des Dimers Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(thf).<sup>54</sup>**

Die Verbindung Tetralithium-bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan)-octakis(tetrahydrofuran) (Lippp) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}c1$  mit sechs Formeleinheiten pro Einheitszelle. Es handelt sich um ein Dimer mit Käfigstruktur. Jedes Lithiumatom ist ebenso wie im Lippe von zwei Sauerstoffatomen des Lösungsmittels (thf) und zwei Phosphoratomen zweier unterschiedlicher Äquivalente des Bis(1,3-bis(phenylphosphido)propan) in einer verzerrten tetraedrischen Geometrie umgeben. Jedes Phosphoratom ist wiederum mit zwei Lithiumatomen verbunden und formt so einen Achtring in einer Art von „Wannen“-Konformation. Aufgrund der starken Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle konnte keine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und Winkel durchgeführt werden. Da Lippp in thf sehr gut löslich ist, musste der Kristall anders als bei der Kristallisation von Lippe durch Abkühlen auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gewonnen werden. Das könnte zu der aufgeführten Fehlordnung im Kristall beigetragen haben. Allerdings wurde auch vermutet, dass die Labilität der Bindung des thf an das Lithium eine Rolle spielen könnte, was eine genaue Bestimmung der Lage der thf-Liganden erschweren würde. Die Probleme mit der Qualität von Lösungsmittel enthaltenden Lithiumphosphid-Kristallen sind in der Literatur bekannt.<sup>115</sup> Die vorliegende „Wannen“-Konformation unterscheidet sich in mindestens einem Punkt von der Festkörperstruktur, die für den Tetraphos-I Precursor Lippe (1,2-Bis(lithiumphenylphosphido)ethan) gefunden wurde. So liegt Lippe im Festkörper und in konzentrierten Lösungen zwar ebenfalls als Dimer vor, jedoch unterscheidet sich dieses darin von Lippp, dass nicht jedes

Lithiumatom an beiden Phosphid-Liganden des Dimers koordiniert, sondern die eine Art von Lithiumatomen wird vom Phosphid chelatartig umschlossen, während die zweite Art die Phosphide verbrückend zusammenhält.<sup>116</sup> Daraus resultiert eine ringartige Struktur, im Gegensatz zu der Käfigstruktur von Lippp.

Eine höhere Stereoselektivität wurde aufgrund dieser unterschiedlichen Anordnung des Lippp-Dimers vermutet.<sup>54</sup> Der Ursprung für die Vermutung der höheren Selektivität des Lippp bei der Reaktion zur Bildung des *prP*<sub>4</sub>-Liganden im Gegensatz zu der des Tetraphos-I-Liganden rührte aus der Beobachtung her, dass bei den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren eine mögliche Bevorzugung entweder der *meso*- oder der *rac*-Form des *prP*<sub>4</sub> aufzutreten schien. Dieses Auftreten hängt aber lediglich von den Bedingungen beim Ausfällen des Liganden ab, da die Verteilung der beiden Isomere im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei jeder Reaktion in einem anderen Verhältnis vorliegt. Vermutet wurde eine Kaskade elektrophiler Angriffe auf die Phosphoratome, wobei der lange Kohlenstoffrest des Elektrophils den folgenden Angriff auf ein anderes Phosphoratom von einer Seite blockieren könnte und so zur Stereoselektivität der Reaktion beitragen könnte.<sup>54</sup> Eine weitere Vermutung war eine Anordnung aller Elektrophile in einer Art Spirale oder Speiche um das Dimer, bevor der elektrophile Angriff beginnt. Es wurde allerdings für beide vermuteten Reaktionswege die gleiche Schwäche angegeben, nämlich, dass die Struktur des Lippp in Lösung der Struktur des Festkörpers gleicht, und zwar konzentrations- und temperaturunabhängig und dass die Struktur eines solchen Dimers so lange stabil bleibt, bis alle Elektrophile abreagiert sind. Beide Vermutungen wurden bezweifelt, weil es durch die <sup>7</sup>Li-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie Hinweise darauf gab, dass zumindest in nicht gesättigten Lösungen nicht die gleiche Struktur vorliegt wie im Festkörper.

## 4.1.3 mppe



Die genannten Reaktionsbedingungen für die Synthese von mppe sind nicht trivial einzuhalten. Es gibt verschiedene Nebenprodukte, wie in der Einleitung aufgeführt wurde. Es gestaltet sich also anders als bei der Synthese von mmpe, bei der es sich nicht um eine Bindungsspaltungsreaktion handelt. Als Nebenprodukt hat sich Diphenylphosphin gebildet. Das bedeutet, dass der Bindungsbruch nahezu statistisch verteilt sein kann, wie in verschiedenen NMR-Spektren des Rohproduktes zu erkennen ist. Entscheidend für gute Ausbeuten ist das langsame Zutropfen des dppe unter Eiskühlung. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum sind um -46 ppm zwei Singulets zu beobachten, die jeweils für ein Isomer (*R,R* bzw. *R,S*) (Abbildung 4-3) stehen. Bei der Aufnahme eines <sup>1</sup>H gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums erkennt man die Kopplung des Phosphorkernes mit dem gebundenen Wasserstoff in der deutlichen Aufspaltung der Signale von 209 Hz, wobei das Signal bei -46.17 ppm in die beiden Signale bei -45.9 und -47.2 ppm aufspaltet, und das Signal bei -43.3 ppm spaltet in die beiden Signale bei -46.1 und -47.4 auf (Abbildung 4-4).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die am Phosphor gebundenen Protonen deutlich bei 3.9 und 4.5 ppm zu erkennen. Die zwei auftretenden Signale entsprechen der Kopplungsaufspaltung durch den benachbarten Phosphorkern.

Als Vergleich wurde auch das gekoppelte Spektrum des Diphenylphosphins abgebildet, in dem ebenso die starke Aufspaltung durch die Kopplung zwischen Phosphor- und Wasserstoffkern zu beobachten ist, aber andererseits weitere Kopplungen von 7 Hz zu erkennen sind, die durch die <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplung auftreten (Abbildung 4-5). Im mppe gibt es im Vergleich zu Diphenylphosphin nicht nur vier Protonen im aromatischen Ring. Bei diesem Liganden entsteht das nicht weiter aufgelöste breite Signal des Phosphors aus den verschiedenen <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplungen. Es handelt sich hierbei einerseits um die Protonen im aromatischen Ring und andererseits um die benachbarten Protonen in der Alkylbrücke.

## Darstellung der Ergebnisse

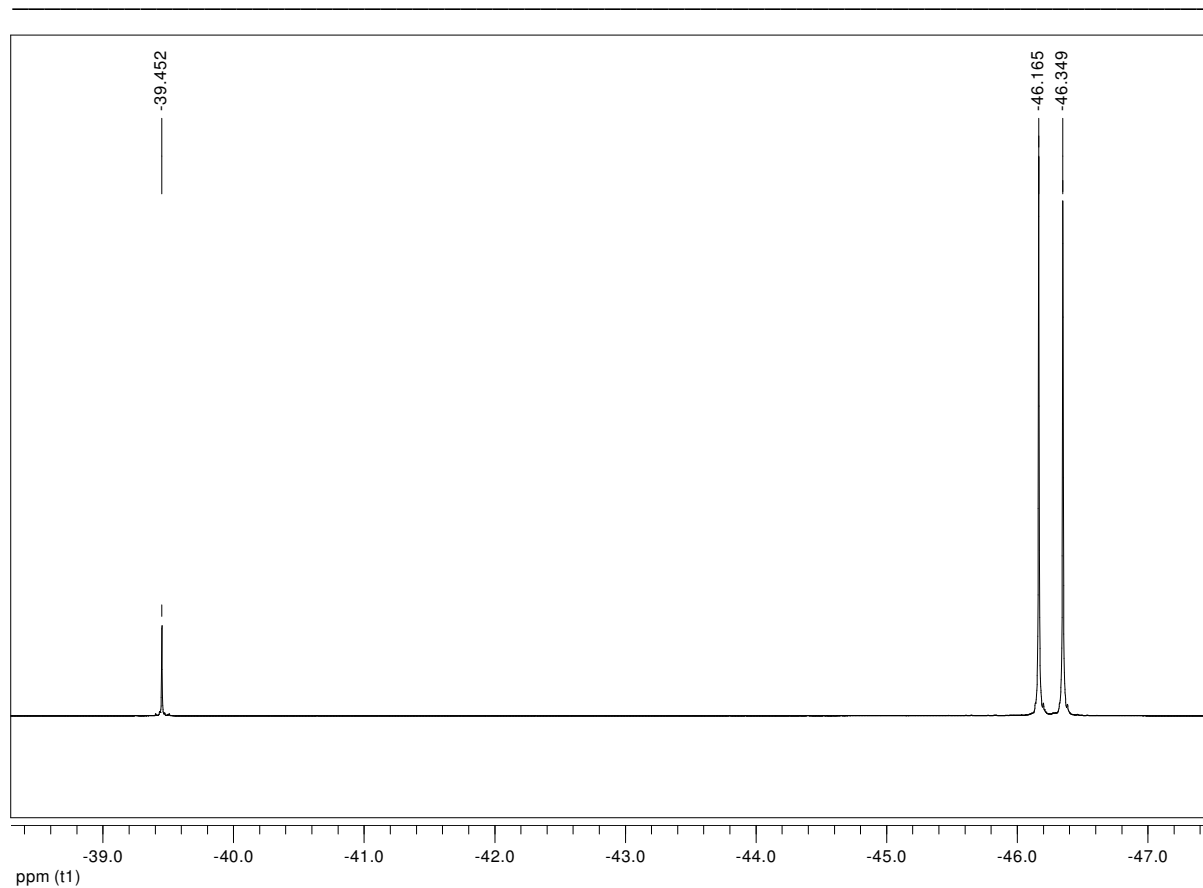


Abbildung 4-3:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von mppe.

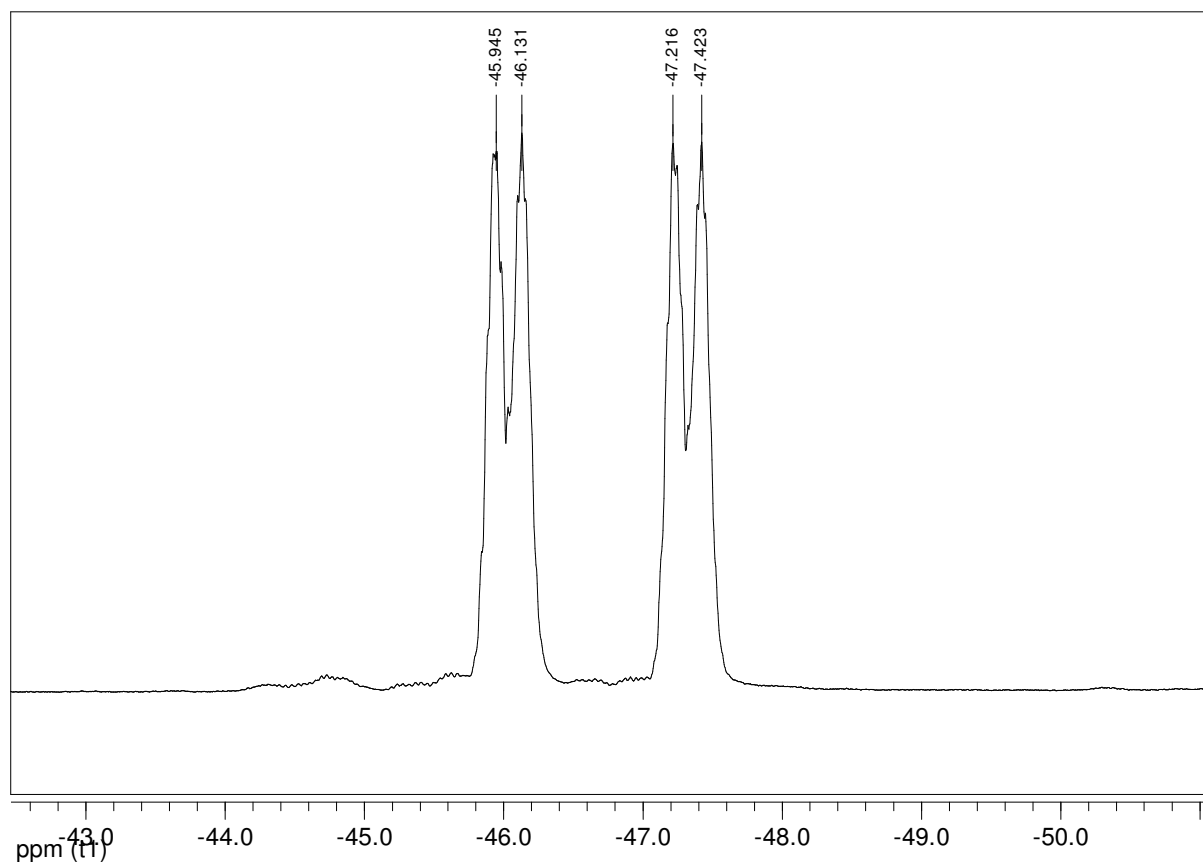
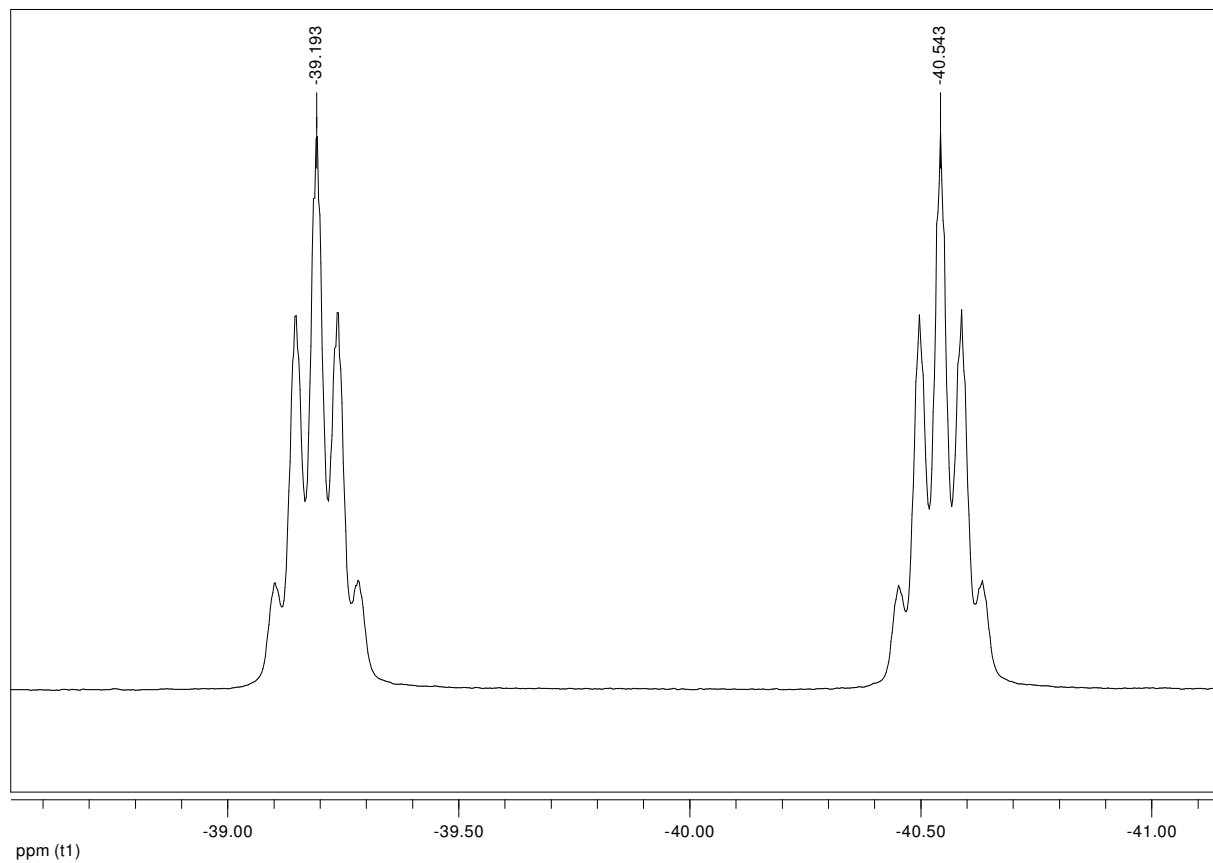


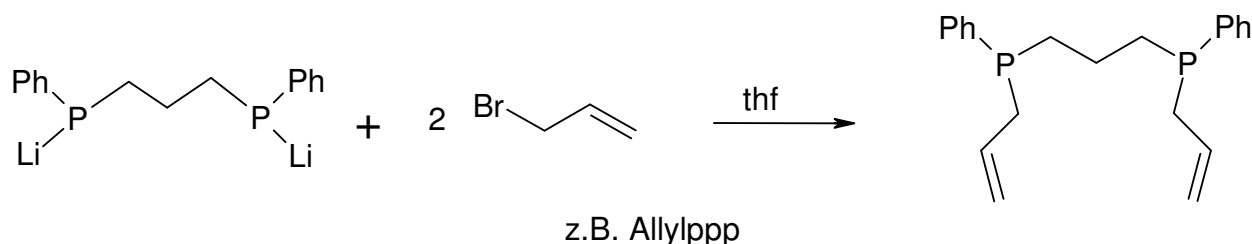
Abbildung 4-4:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum  $^1\text{H}$  gekoppelt  $J_{\text{P-H}}=209\text{ Hz}$ .

## Darstellung der Ergebnisse



**Abbildung 4-5: Als Vergleich das  $^1\text{H}$  gekoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Diphenylphosphin.**

#### 4.1.4 Allylppe und Allylppp



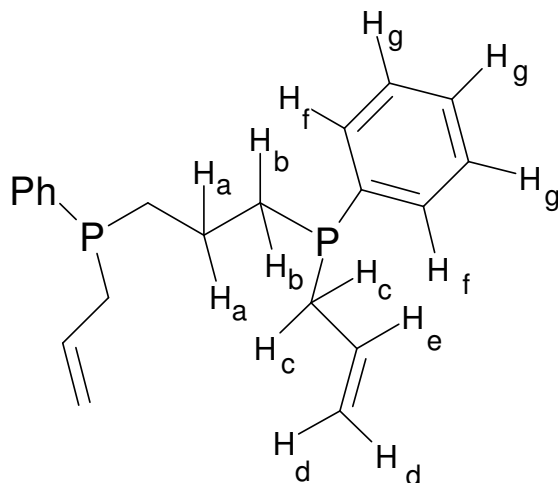
Die Synthesen der beiden Bis(allylphenylphosphino)alkylene verlaufen über die Zwischenstufe des Lippe bzw. Lippp. Dabei wird das jeweilige Diphosphid mit Allylbromid versetzt, wobei die orangene Farbe sofort deutlich heller wird. Mit Zugabe des letzten Tropfens Allylbromid findet eine sofortige Entfärbung der Lösung statt. Die Aufarbeitung verläuft entsprechend des mppe bzw. des *prP*<sub>4</sub>. Hierbei ist hervorzuheben, dass das Lippp trotz der längeren Alkylkette immer als Flüssigkeit auftritt, wohingegen Allylppe meist als Öl oder teilweise als Feststoff aufgetreten ist. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass die beiden Phosphorkerne der beiden Liganden leicht verschiedene Verschiebungen besitzen. Weiterhin gibt es für beide Liganden jeweils zwei Isomere (*R,R* bzw. *R,S*), die jeweils ein Singulett bilden. Sie liegen für Allylppe bei -20.67 und -20.44 ppm, und die Signale für Allylppp liegen bei -25.61 und -25.52 ppm (Abbildung 4-7). Des Weiteren ist vergleichend noch zu erwähnen, dass die beiden Singulett der Phosphoratome im mppe als sekundäres Phosphin bei -46.35 und -46.16 ppm natürlich eine deutliche Verschiebung gegenüber der primären Phosphine aufweisen.

**Tabelle 1** Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der verschiedenen Isomere (*R,R* bzw. *R,S*)

	<sup>31</sup> P <sub>a</sub>	<sup>31</sup> P <sub>b</sub>	Δ
	in ppm	in ppm	in ppm
Allylppe	-20.44	-20.67	0.23
Allylppp	-25.52	-25.61	0.19
mppe	-46.16	-46.35	0.19



In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Allylppe und Allylppp sind die Signale insbesondere auf Grund der sich ergebenden Integrale eindeutig zuzuordnen.



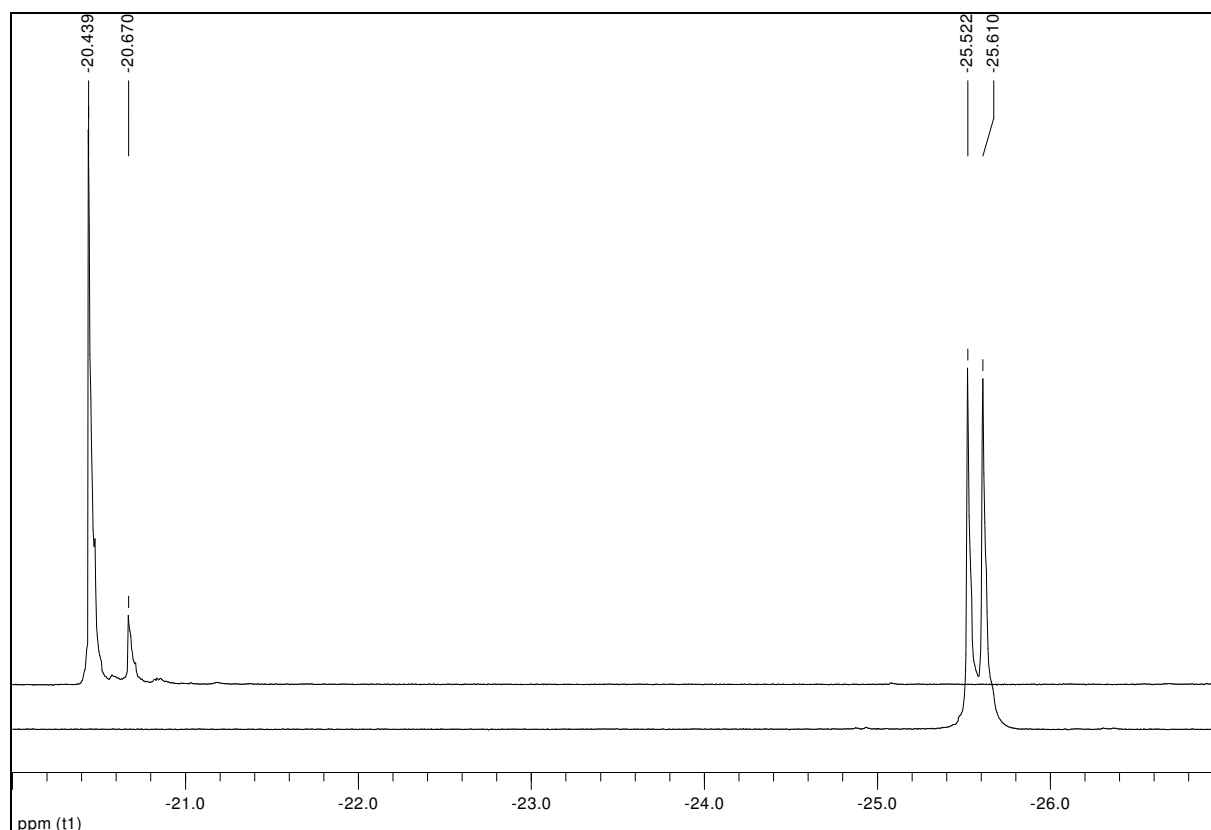
**Abbildung 4-6:** Zuordnungsschema der Protonen für Allylppp (entsprechend ohne die zentrale  $\text{CH}_a$ -Gruppe auch für Allylppe).

Im Vergleich der beiden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9) ist zu erkennen, dass jeweils zwei Signale mit einem Integral für vier Protonen auftreten. Da das Signal bei 2.5 ppm in beiden Spektren die gleiche Verschiebung besitzt, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um die Protonen (**c**) der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in dem Allylrest handelt. Somit stehen die Multipletts bei 1.7 ppm (Allylpe) und 1.9 ppm (Allylppp) für die in Nachbarschaft zum Phosphor gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen (**b**) in der Alkylbrücke zwischen den beiden Phosphoratomen. Damit ist auch das Multiplett bei 1.5 ppm im Allylppp-Spektrum eindeutig den Protonen der mittleren  $\text{CH}_2$ -Gruppe (**a**) in der Propylengruppe zuzuordnen, welche im Allylpe nicht existieren. Das stimmt auch in bezug auf das Integral überein. Die weitere Zuordnung der  $\text{CH}$ -Gruppe (**e**) bzw. der  $\text{CH}_2$ -Gruppe (**d**) ergibt sich aus den Integralen. Bei 4.9 ppm ist das Multiplett der  $\text{CH}$ -Gruppe (**e**) zuzuordnen und bei 5.7 ppm die endständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Allylrestes (**d**).

Bei den breiten Signalen der Protonen ist eine Anzahl von Aufspaltungen für die auftretenden Multipletts verantwortlich. Die Aufspaltungen, die in den beiden Spektren deutliche Übereinstimmung besitzen, werden von den Kopplungen der verschiedenen Protonen bzw. der stärkeren  $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplung mit dem Phosphor hervorgerufen. Insbesondere das Multiplett der Protonen (**b**) (1.7 ppm) beim Allylpe hat im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des Allylppp (1.9 ppm) eine weitere

Aufspaltungsstruktur. Die direkte Umgebung ist zwar sehr ähnlich, aber ein starker Unterschied ist vermutlich die Möglichkeit einer zusätzlichen Kopplung mit dem entfernteren Phosphor, was einer  $^3J_{P-H}$ -Kopplung entspricht. Diese Kopplung wäre im Allylppp eine  $^4J_{P-H}$ -Kopplung, die nicht zu beobachten ist.

Weiterhin lässt sich eine Zuordnung der Protonen der Phenyl-Gruppen durchführen. In beiden Spektren ist zu erkennen, dass die Protonen am Aromaten in zwei Multipletts aufgeteilt sind, bei denen jeweils ein Integral-Verhältnis von 4:6 vorliegt. Daher ist anzunehmen, dass sich die beiden Protonen, welche in *ortho*-Stellung zum Phosphor gebunden sind, deutlich von den drei Protonen, die sich in *meta*- bzw. *para*-Stellung zum Phosphor befinden, unterscheiden. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass die beiden Liganden verschiedene chemische Verschiebungen haben und jeweils ein Singulett aufweisen, welches jeweils für eine Form (*R,R* bzw. *R,S*) steht (Abbildung 4-7). Im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Allylppp sind noch leichte Verunreinigungen durch verwendete Lösungsmittel zu erkennen.



**Abbildung 4-7:**  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von Allylppe (oberes Spektrum) und Allylppp (oberes Spektrum).

## Darstellung der Ergebnisse

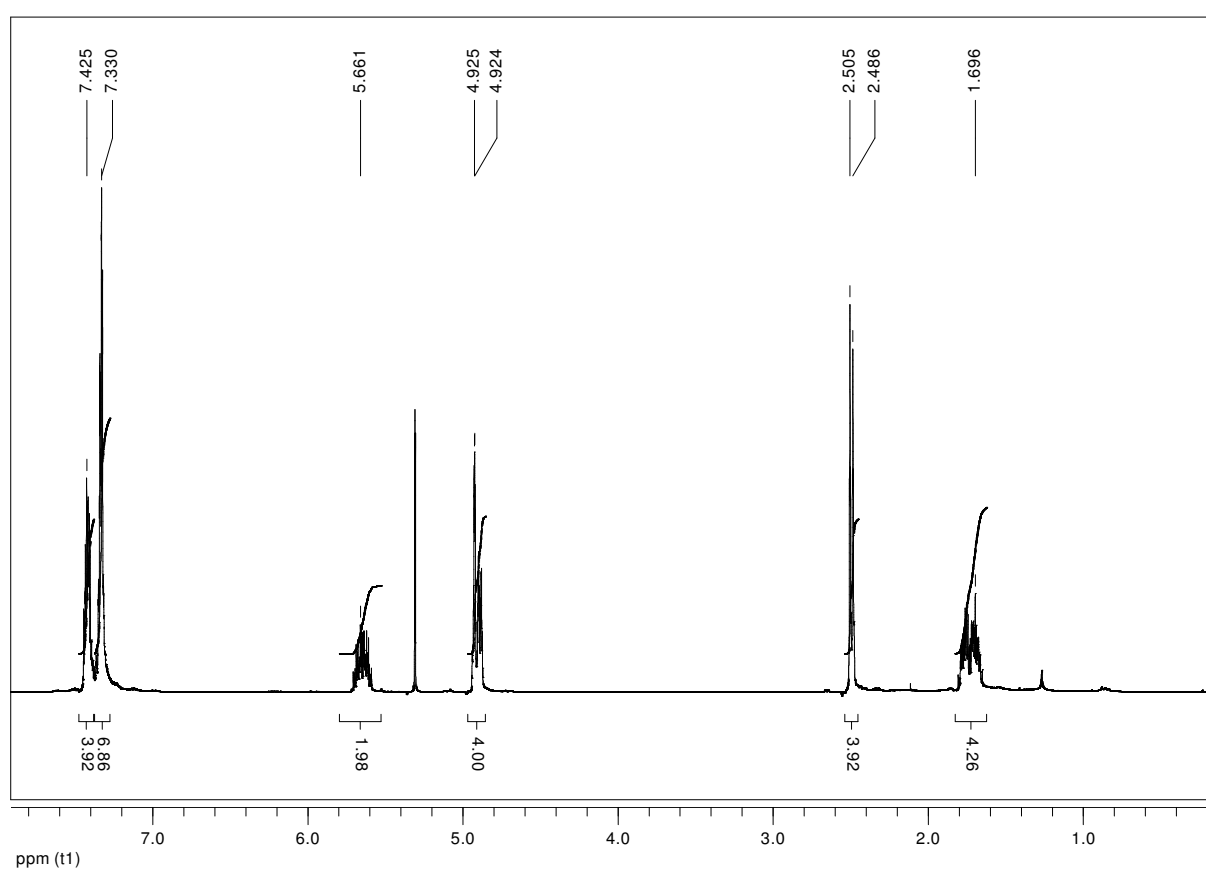


Abbildung 4-8: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Allylpe.

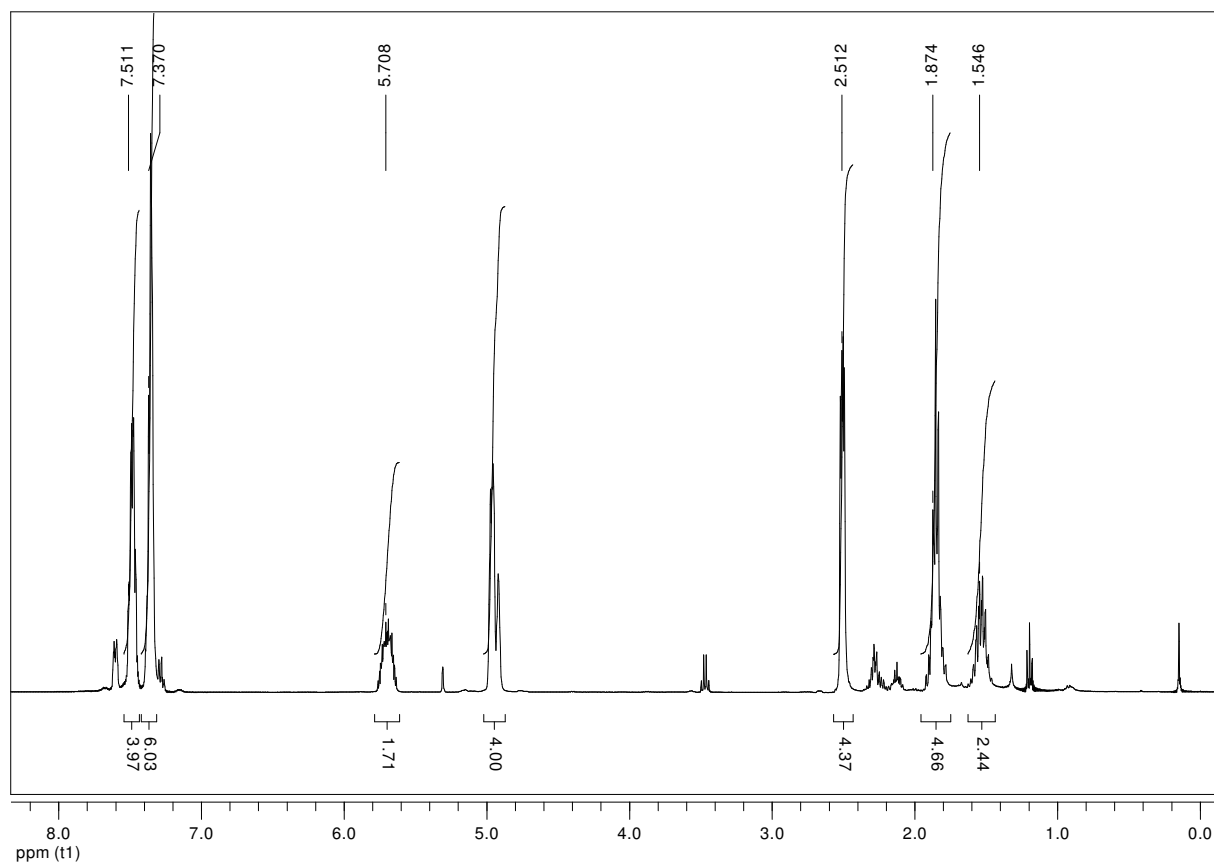
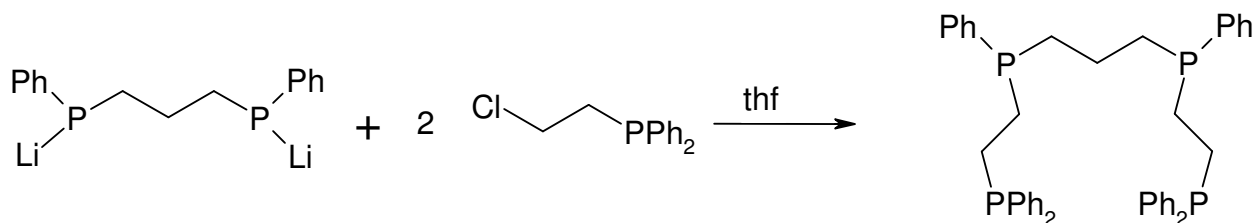


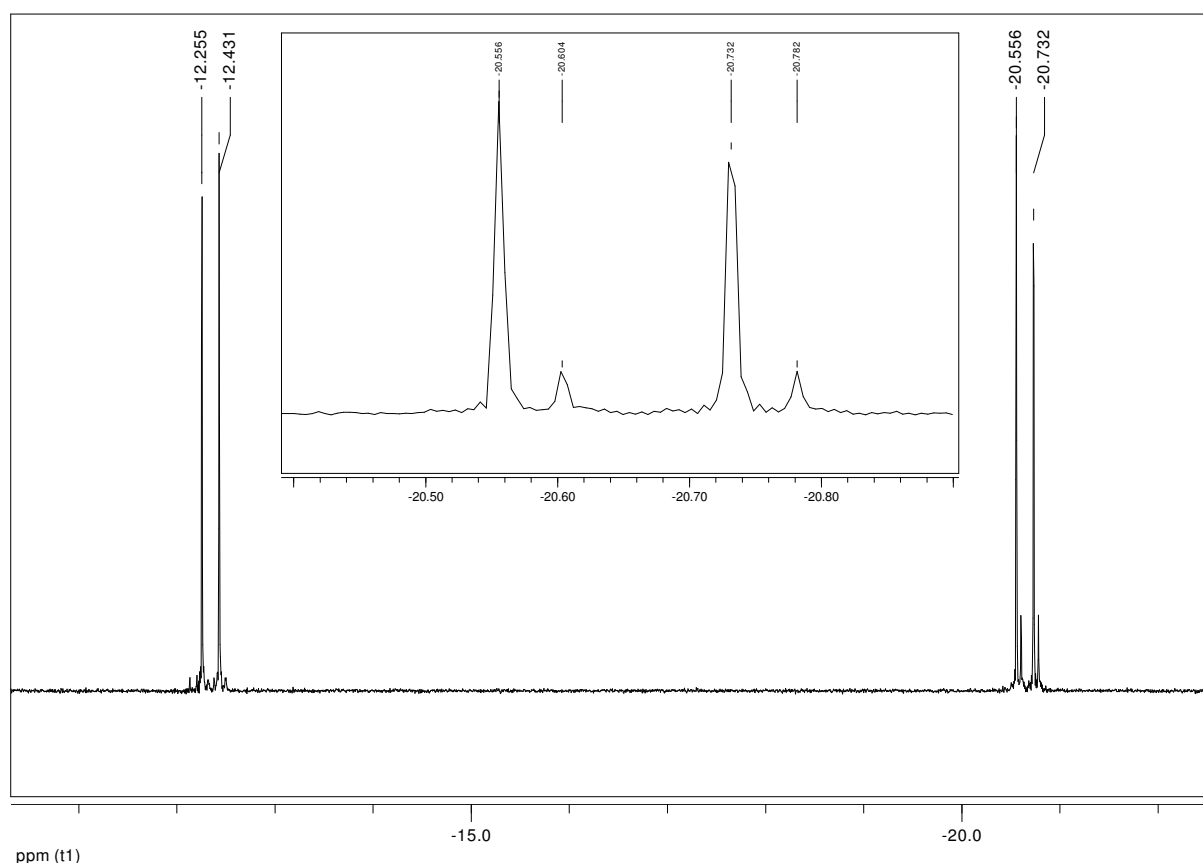
Abbildung 4-9: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Allylppp.

4.1.5 *prP*<sub>4</sub>

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des freien *prP*<sub>4</sub> Liganden zeigt zwei Gruppen von Signalen, wobei die Hochfeldverschobenen Signale jeweils ein weiteres weniger intensives Signal aufweisen (Abbildung 4-10). Je eine der beiden Gruppen gehört zu zwei ähnlichen Spins in einem Vier-Spin AA'XX'-System. Gestützt durch die Daten, die durch einen Simulationsprozess ermittelt wurden, lässt sich sagen, dass es sich hierbei um die Signale zweier *prP*<sub>4</sub>-Isomere (*meso*, *rac*) handelt.<sup>54</sup> Aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit treten sie in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren in verschiedener Intensität auf. Um welches der beiden möglichen Isomere, *rac* oder *meso*, es sich jeweils bei welchem Signal handelt, ist dem NMR-Spektrum nicht zu entnehmen. Aus den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen ergibt sich, dass es sich vermutlich bei dem intensiveren Signal um das *rac*-Isomer handeln könnte.<sup>54</sup> In der analogen Synthese des Tetraphos-I-Liganden, der nur um ein Kohlenstoffatom kürzer ist, wird ein statistisches Gemisch der *meso*- und *rac*-Isomere in einem Verhältnis von 2:1 geliefert.<sup>49</sup> Dies zeigt sich ebenfalls im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Tetraphos-I durch das Auftauchen einer zusätzlichen Signalgruppe mit einer um einige 10tel ppm anderen chemischen Verschiebung, die den Signalen für die asymmetrischen Paare von Phosphoratomen entsprechen. Dessen chemische Verschiebungen sind für die beiden unterschiedlichen Isomere verschieden.<sup>49</sup> Für den *prP*<sub>4</sub>-Liganden liegen die Signale der asymmetrischen Phosphoratome P<sub>A</sub> und P<sub>A'</sub> bei -21 ppm, während die terminalen Phosphoratome P<sub>X</sub> und P<sub>X'</sub> die Signale bei -12 ppm hervorrufen. Die Signale bei höherem Feld bestehen aus vier Linien, während die bei tieferem Feld aus nur zwei bestehen. Der Wert für die J<sub>AA'</sub>-Kopplungskonstante beträgt 0.51 Hz, was eine deutlich kleinere Aufspaltung entspricht als für das Tetraphos-I-System mit 24 Hz.<sup>49</sup> Dieser Unterschied wird durch die zusätzliche CH<sub>2</sub>-Gruppe der zentralen Kohlenstoff-Brücke verursacht, da es sich im Falle der *prP*<sub>4</sub>-Kopplungskonstante nur um eine <sup>4</sup>J-Kopplung und für den Tetraphos-I-Liganden um eine <sup>3</sup>J-Kopplung handelt. Diese kleinen Kopplungskonstanten sind für das relativ einfache Aussehen

des Spektrums mitverantwortlich, da die Aufspaltungen so klein sind, dass sie mit Rücksicht auf die natürliche Linienbreite nicht im Spektrum zu beobachten sind.

Wird der Ligand nicht ausreichend aufgereinigt, findet sich oft dppe als Verunreinigung. Dieses Nebenprodukt könnte von zwei verschiedenen Reaktionen innerhalb der zweistufigen Synthese herrühren. Einerseits ist es möglich, dass bei der Synthese von Lippp als Nebenprodukt (entsprechend der Synthese von mppe) Diphenylphosphin entsteht, welches bei der Reaktion mit 1-Chlor-2-(diphenylphosphino)ethan dppe bilden kann. Diphenylphosphin wird aber, wie oben aufgeführt, bei Alkylketten von mehr als zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht gebildet. Daher bildet sich das dppe vermutlich bei einer zu schnellen Zugabe des Diphenylphosphids zu dem 1,2-Dichlorethan. Bei der Darstellung des Teraphos-I hingegen könnte das Diphenylphosphin auch aus der Synthese des Lippe stammen.



**Abbildung 4-10:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von *prP*<sub>4</sub>.

Auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des *prP*<sub>4</sub> lassen sich die Signale zuordnen (Abbildung 4-12). Es gibt allerdings verschiedene Möglichkeiten für eine Zuordnung. Im Vergleich mit den variierenden Verschiebungen der Propylen- bzw.

Ethylen-Gruppen des Allylppe bzw. Allylppp sind folgende Verschiebungen entsprechend der Protonenzuordnung in Abbildung 4-11 anzunehmen.

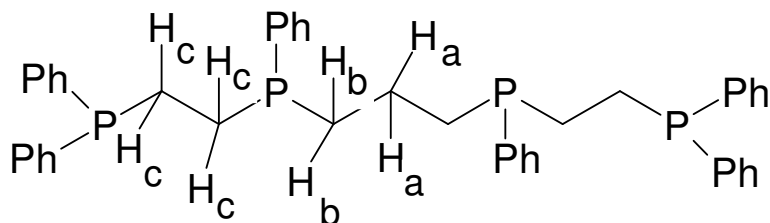


Abbildung 4-11: Zuordnung der Protonen des  $prP_4$  bzw. entsprechend  $Li_2prP_4$ .

Eindeutig zuzuordnen ist das Multipllett bei 1.3 ppm mit einem Integral von zwei. Diese Signalgruppe entspricht der mittleren CH<sub>2</sub>-Gruppe (**a**) in der Propylen-Einheit (Zuordnung der Protonen entsprechend Abbildung 4-11). Die Protonen (**b**) der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppen bilden ein Multipllett bei 1.9 ppm und die Protonen der Ethylen-Gruppen (**c**) zwischen den terminalen und asymmetrischen Phosphoratomen liegen bei 1.69 ppm. Am Ende des Kapitels findet sich eine Zusammenstellung der Verschiebungen.

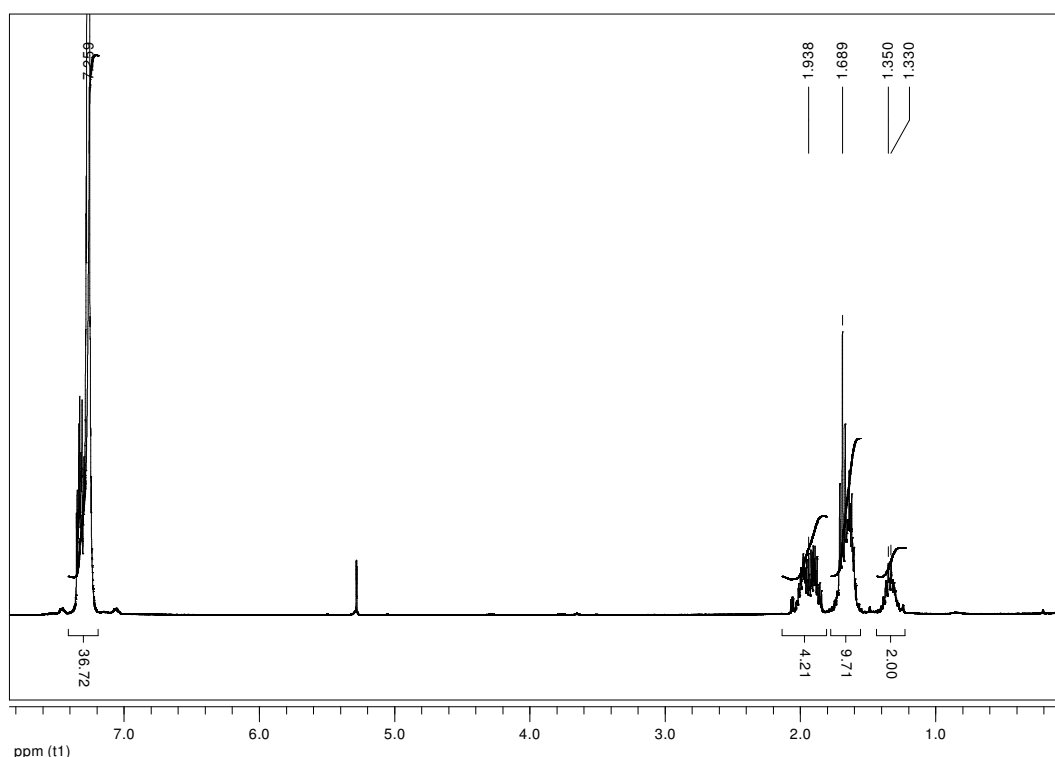
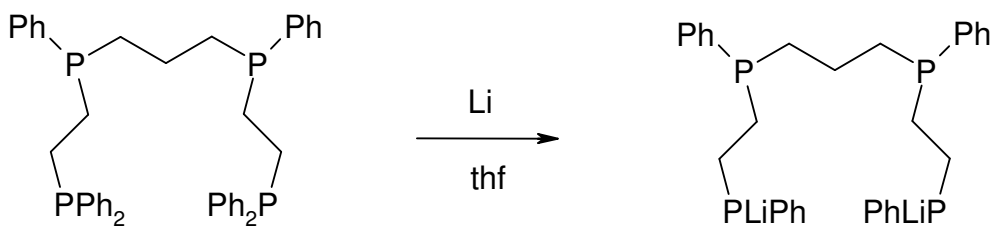


Abbildung 4-12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $prP_4$ .

4.1.6  $\text{Li}_2\text{prP}_4$ 

Aus dem  $\text{prP}_4$ -Ligand wurde durch eine Reaktion mit Lithium eine Vorstufe synthetisiert, die eine Zyklisierungsreaktion ermöglicht. Man erkennt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, dass lediglich an den terminalen Phosphoratomen ein Phenylring entfernt wurde, da die entsprechenden Signale der terminalen Phosphoratome des Eduktes vollständig verschwunden sind. Weiterhin sind die Signale für die asymmetrischen Phosphoratome bei -21 ppm noch vorhanden (Abbildung 4-13). Ob es sich nun aber bei dem Multipllett um -37 ppm um die lithiierten Phosphide handelt, lässt sich nicht eindeutig bestimmen. Ein weiteres Signal bei -35 ppm könnte ebenso dem terminalen Phosphid entsprechen, welches z.B. statt des Lithiums ein Proton aus den verwendeten Lösungsmitteln ausgetauscht haben könnte.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum hingegen zeigt die Struktur des  $\text{prP}_4$ -Liganden in sehr guter Übereinstimmung (Abbildung 4-14). Bei 1.35 ppm mit einem entsprechenden Integral befindet sich das Signal der Protonen der mittleren  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Propylenbrücke. Die vier Protonen der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen liegen mit den entsprechenden Intensitäten bei 1.95 ppm und die Protonen der Ethylenbrücke liegen bei 1.69 ppm. Die am Aromaten gebundenen Protonen weisen jedoch ein Signal mit einem zu großen Integral auf.

Insgesamt ist zusammen mit den nicht mehr nachzuweisenden terminalen, primären Phosphoratomen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum gezeigt, dass es sich hierbei um einen zweifach lithiierten  $\text{prP}_4$ -Liganden handelt.

Da im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kein Signal von Diphenylphosphin bei -39 ppm zu erkennen ist, kann man davon ausgehen, dass es an den terminalen Phosphinen keinen Bindungsbruch zwischen der Ethylen-Gruppe und dem Phosphor gegeben hat. Insbesondere die sehr schlechte Ausbeute hat diesen Syntheseweg aber nicht für weitere Reaktionen attraktiv gemacht.

## Darstellung der Ergebnisse

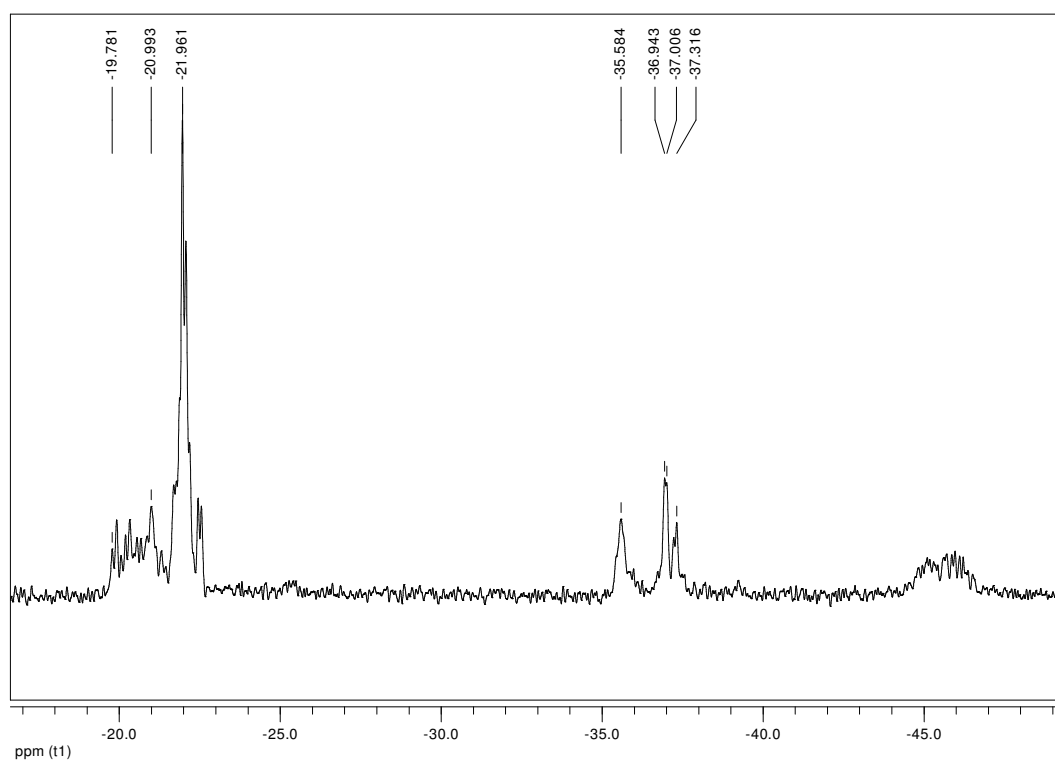


Abbildung 4-13:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Li}_2\text{prP}_4$ .

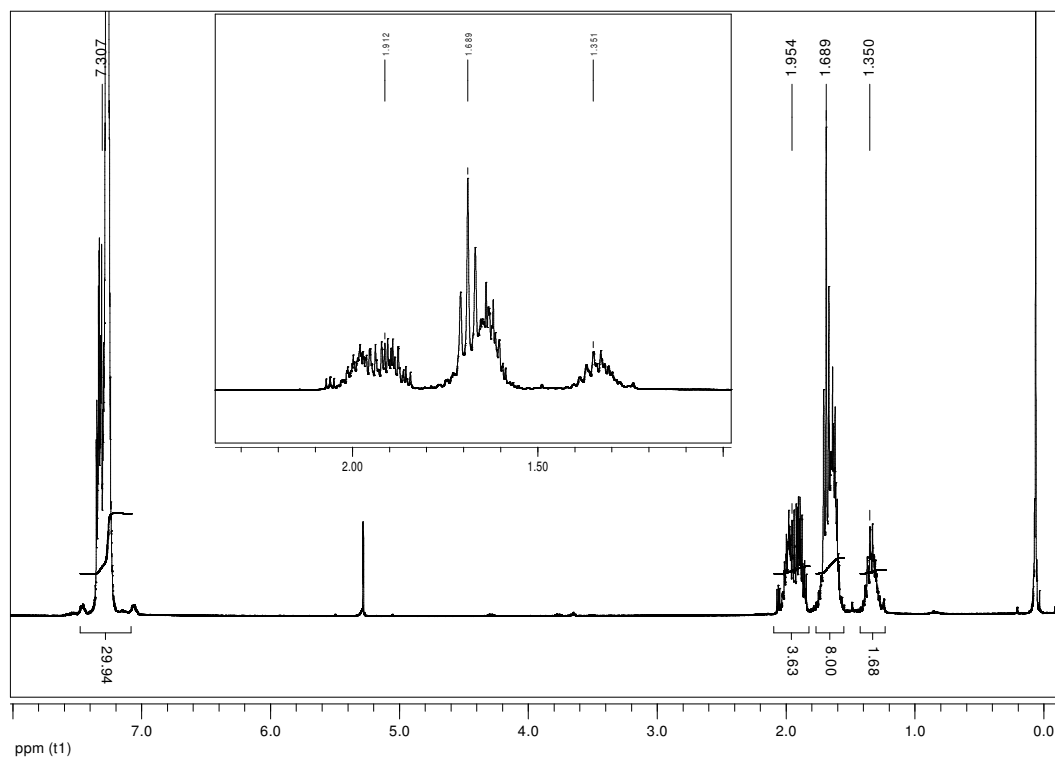
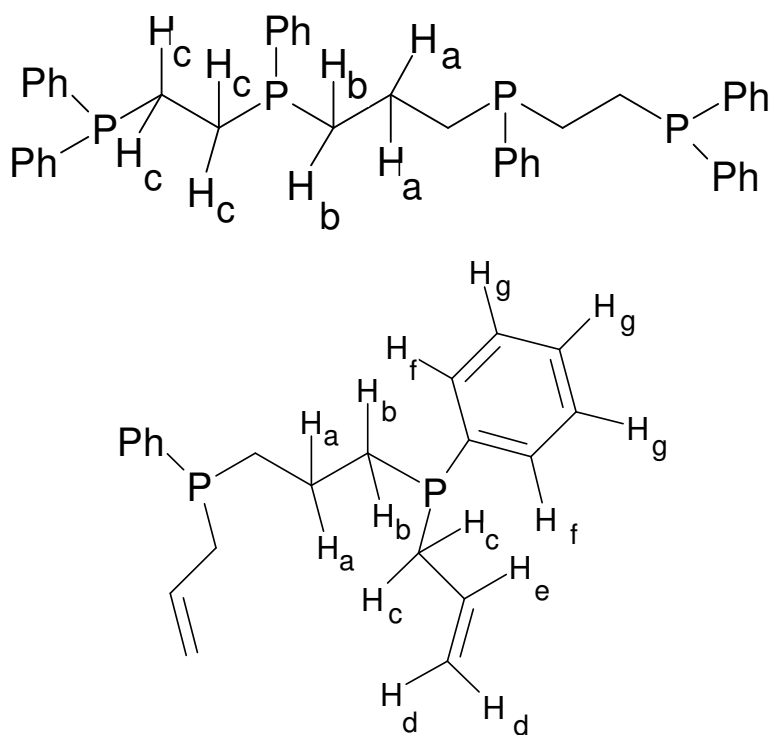


Abbildung 4-14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Li}_2\text{prP}_4$ .



**Tabelle 2 Zusammenstellung der Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (alle Angaben in ppm)**

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
mppe	-	1.94	-	-	-	7.46	7.34
Allylppe	-	1.7	-	4.92	5.66	7.43	7.33
Allylppp	1.54	1.9	2.5	4.92	5.71	7.51	7.37
<i>prP</i> 4	1.35	1.94	1.69	-	-	-	7.24
$\text{Li}_2\text{prP}_4$	1.35	1.95	1.69	-	-	-	7.31



**Abbildung 4-15: Zuordnung der Protonen.**

## **4.2 *Templatsynthesen***

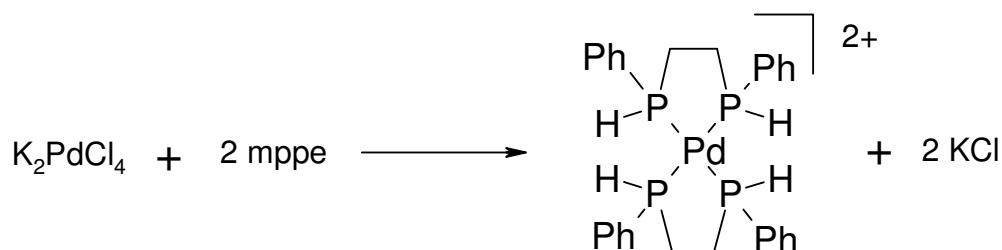
Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist es möglich Templatsynthesen durchzuführen, um Komplexe mit einem zyklischen  $P_4$ -Liganden zu erhalten.

Das weitaus größere Problem ist die Entfernung des Zentralatoms, um daraus den freien Liganden zu erhalten. Mit diesen zyklischen Liganden sollen weitere Komplexe mit anderen Metallen gebildet werden, die nicht in der Lage sind, als Templat zu wirken. Ausgehend von den sehr reaktiven disekundären Phosphinen wie *mppe* oder *mmpe* lassen sich verschiedene Komplexe bilden, die als Vorstufe zu einer Ringschlussreaktion dienen. Die Nickel- oder Palladium-Komplexe sollten in einer Eintopfreaktion direkt durch Zugabe von Kaliumcarbonat und einem  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan zu einer Ringschlussreaktion gebracht werden. Die Durchführung dieser Reaktionen hat sich als nicht erfolgreich herausgestellt. Anders sieht es bei Eisen(II)- oder Cu(I)-Komplexen aus. Hierbei ist es relativ unkompliziert, in einer zweistufigen Synthese möglich an dem Metallzentrum einen zyklischen  $P_4$ -Liganden aufzubauen.

### 4.3 Nickel- und Palladium-Komplexe

Verschiedene Nickel- und Palladium-Komplexe wurden dargestellt. Die in der Literatur aufgeführten Eintopfsynthesen führten jeweils zu verschiedenen Polymerisationsprodukten. Daher wurde als Zwischenstufe der jeweilige mppe-Komplex dargestellt und nachfolgend weiter umgesetzt.

#### 4.3.1 Palladium(mppe)<sub>2</sub>-Komplex



In dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 4-16) ist ein breites Signal bei 30.5 ppm zu erkennen, welches in Verbindung mit dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf die Existenz des Palladium-Komplexes schließen lässt. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist eine Signalgruppe bei -42 ppm zu erkennen. Diese Signallage lässt üblicherweise auf einen freien Phosphin-Ligand schließen. Insbesondere sekundäre Phosphine weisen diese Verschiebung auf. Diphenylphosphin läge z.B. bei -39 ppm und mppe bei -46 ppm. Im Protonen-Spektrum sind sehr breite Signale zwischen 1.5 und 2.7 ppm zu erkennen. Eine direkte Zuordnung lässt sich auch hier nicht durchführen. Dies kann am Vorhandensein verschiedener Isomere des Palladium(mppe)<sub>2</sub>-Komplexes liegen, welche aufgrund der vorhandenen R,R bzw. R,S Diastereomere des mppe auftreten.

## Darstellung der Ergebnisse

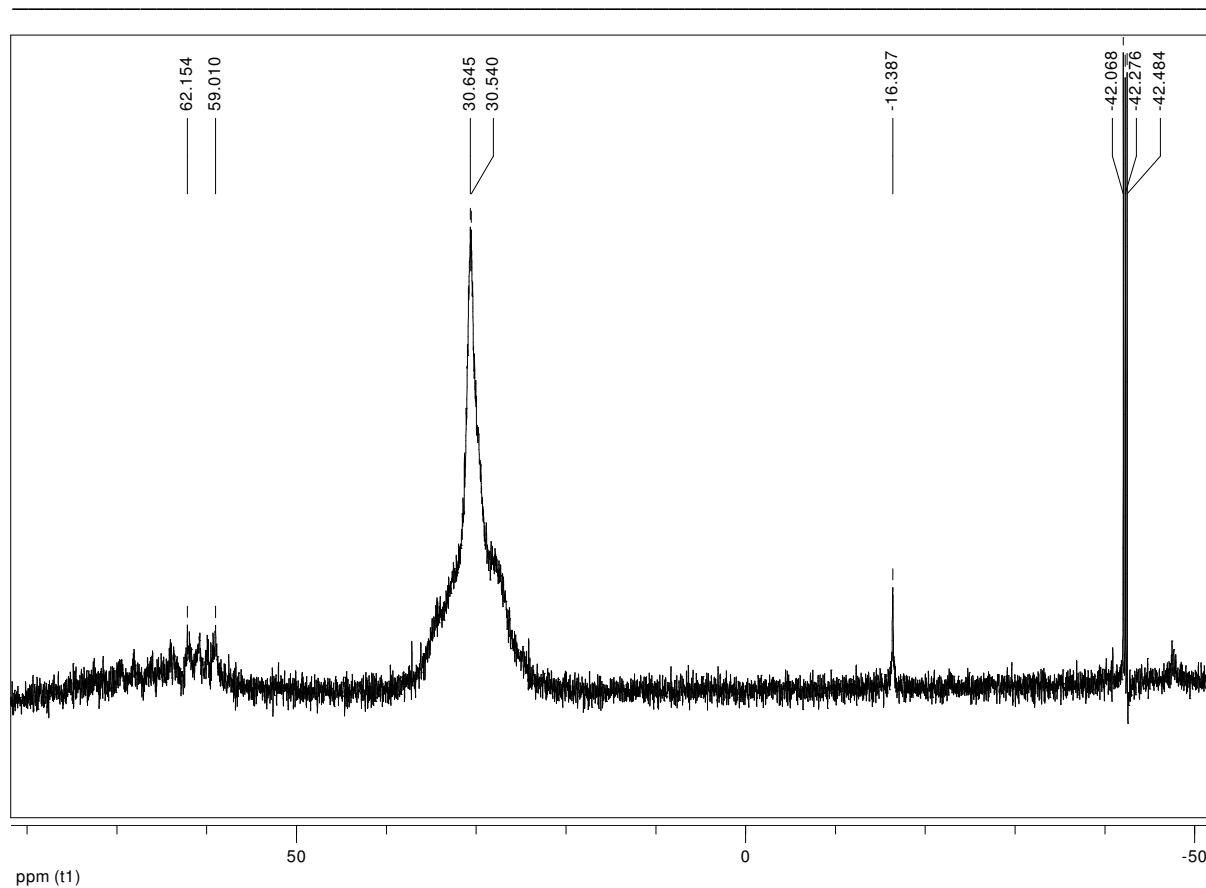


Abbildung 4-16: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Pd(II)(mppe)<sub>2</sub>.

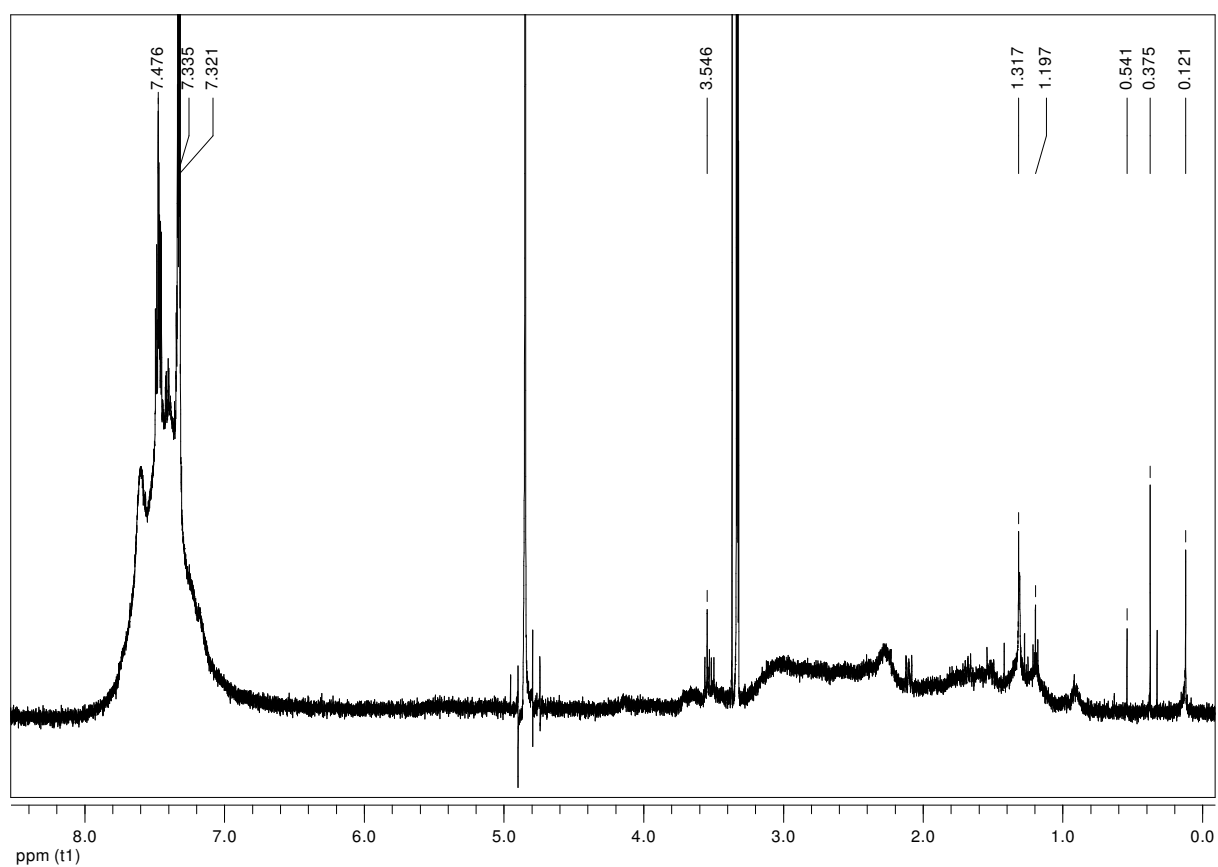
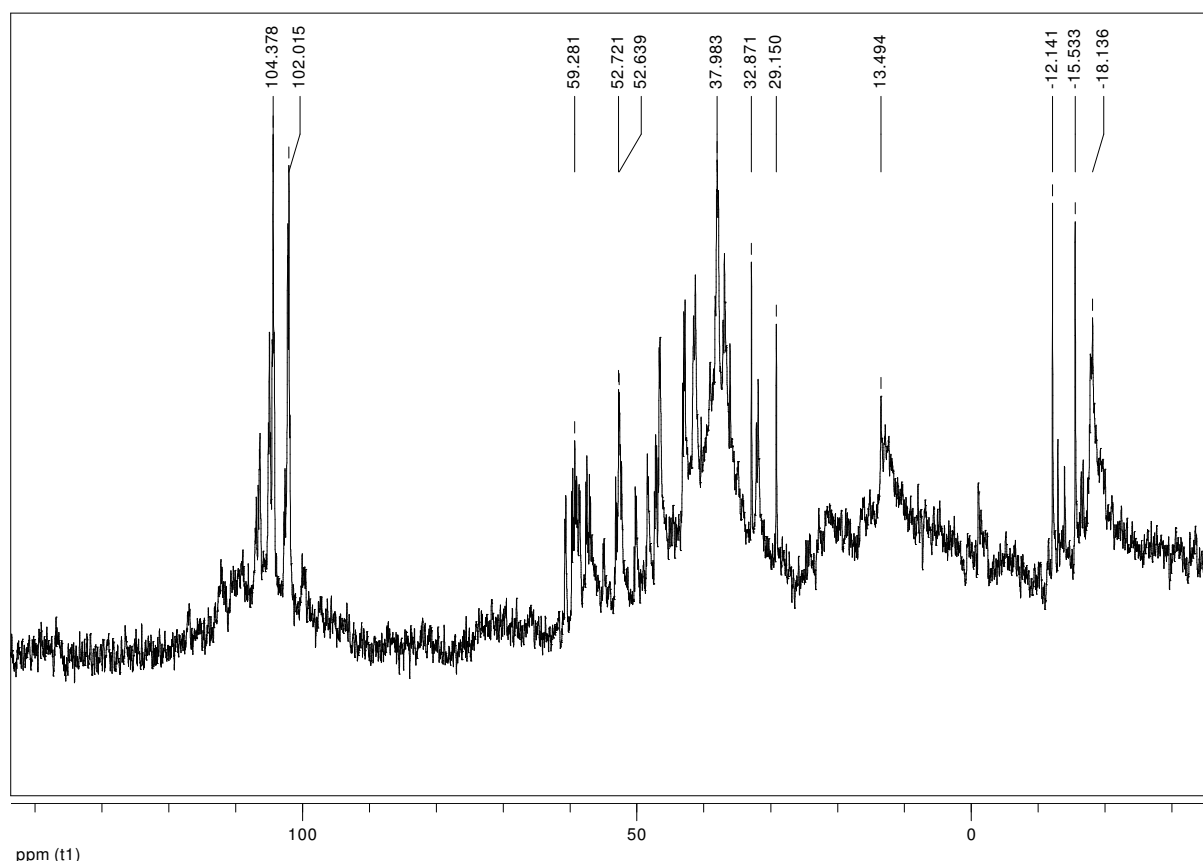


Abbildung 4-17: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Pd(II)(mppe)<sub>2</sub>.

Im Folgenden sind auch die entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des Versuches der Synthese des zyklisierten Palladium-Komplexes abgebildet. Hier ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht mehr von einem definierten Produkt auszugehen. Die Multipletts zwischen 60 und 10 ppm lassen vermuten, dass sich viele verschiedene Palladium-Komplexe gebildet haben, die untereinander über mppe verbrückt und vernetzt sein könnten. Für eine polymere Komplexbildung sprechen auch die Signalgruppen bei -10 bis -20 ppm. Diese können von nicht gebundenen Phosphinen herrühren, die aufgrund der Koordinationsmöglichkeiten mehrerer Liganden an ein Palladium keine freie Koordinationsstelle gefunden haben. Weiterhin lässt das Multiplett bei 104 ppm möglicherweise auf eine definierte Spezies schließen. Um welchen Komplex es sich hierbei jedoch handelt, ließ sich nicht ermitteln, da insgesamt zu viele Nebenprodukte bzw. Polymere in diesem Reaktionsprodukt auftreten.

Das Protonen-Spektrum gibt keine Hinweise auf eine definierte Spezies.



**Abbildung 4-18:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pd(II)cyclo-et}_2(\text{o-xylol})_2\text{P}_4$ .

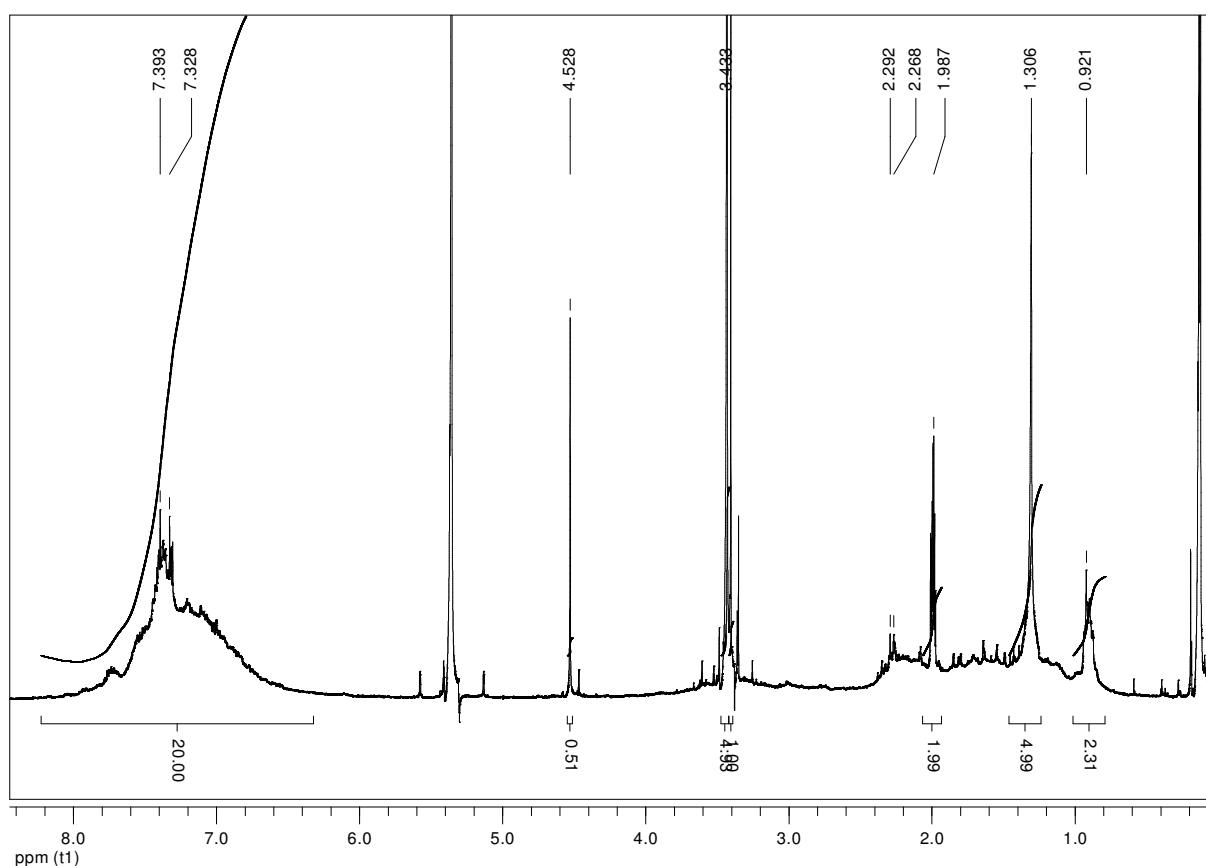
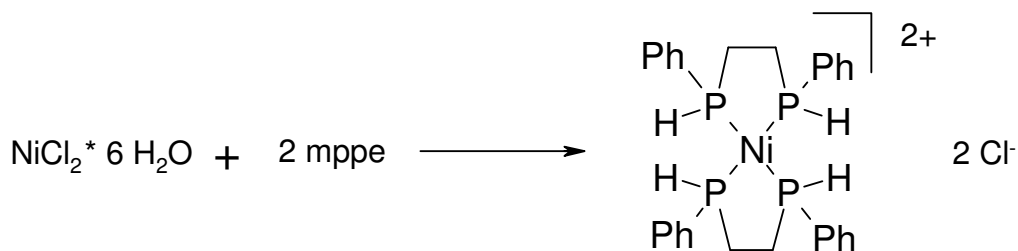


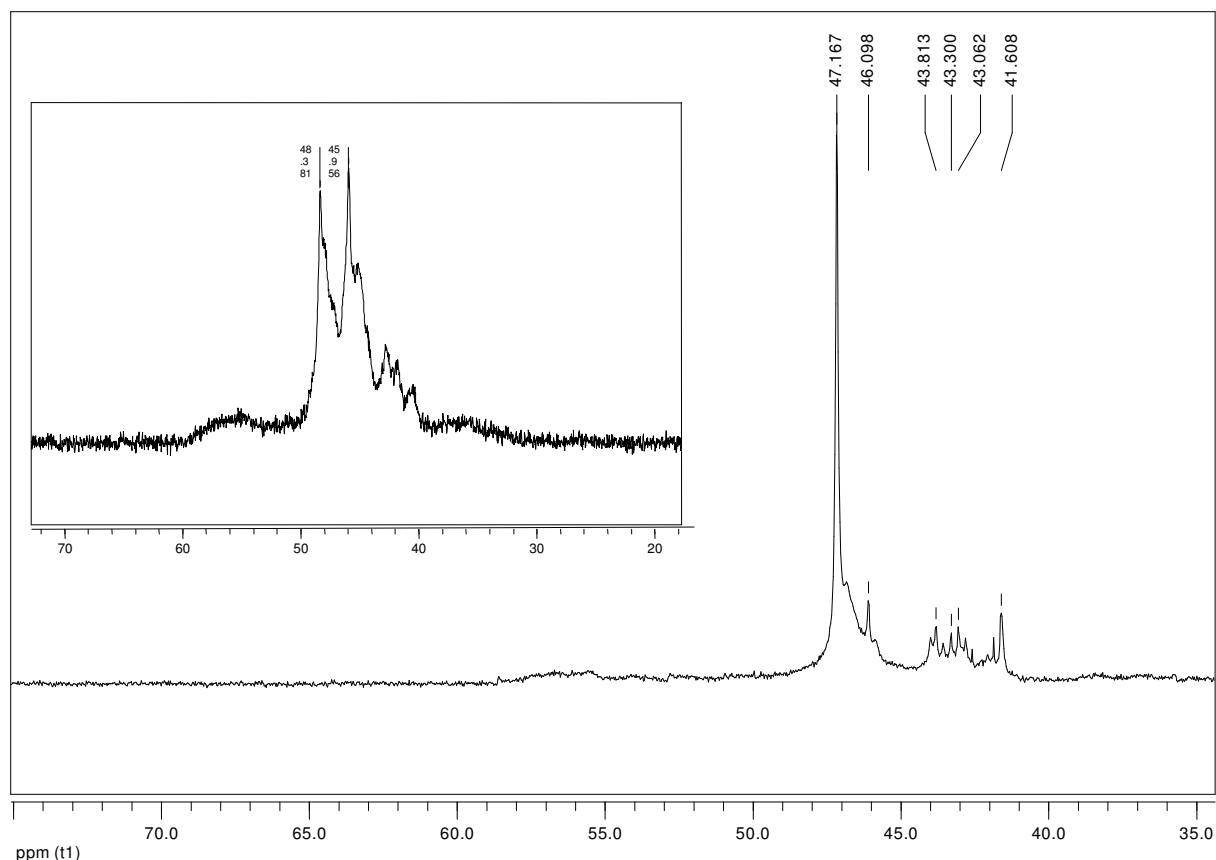
Abbildung 4-19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pd(II)cyclo-ct}_2(\text{o-xylol})_2\text{P}_4$ .

#### 4.3.2 Nickel(mppe) $_2$ -Komplexe



Aufgrund der Ergebnisse der Templatsynthesen mit Palladium als Metall wurden verschiedene Versuche mit Nickelchlorid oder basischem Nickelcarbonat durchgeführt. Diese ergaben aber ähnliche Probleme, wie die Reaktionen mit Palladium. Es wurde ebenfalls zunächst die erste Zwischenstufe  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$  der Eintopfreaktion dargestellt. Bei diesem Versuch ergab sich ein Singulett bei 47 ppm, welches allerdings sehr verbreitert ist. Außerdem gibt es verschiedene Nebenprodukte, die Signale zwischen 41 und 43 ppm aufweisen. Um das breite Singulett dem Zielprodukt  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$  zuzuordnen, wurde ein  $^1\text{H}$ -gekoppeltes

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 4-20 dargestellt ist. Es ist eine deutliche Aufspaltung zu erkennen. Diese Aufspaltung hängt mit der Kopplung des Phosphorkerns mit dem an ihm gebundenen Protonen zusammen. Diese Kopplung hat eine Aufspaltung von 393 Hz, welche gegenüber dem freien mppe deutlich größer ist. Im Vergleich dazu ist die  $^1\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplung z.B. mit 209 Hz im mppe bzw. mit 218 Hz im Diphenylphosphin zu finden. Auch die Elementaranalysen ergeben eine gute Übereinstimmung. Bei dem Versuch der Zyklisierung des  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$ -Komplexes ergaben sich dieselben Schwierigkeiten wie bei den Versuchen mit Palladium. Daraufhin wurden verschiedene weitere Ansätze mit anderen Metallzentren bzw. verschiedene Versuche von Austauschreaktionen geplant und durchgeführt (s.u.).



**Abbildung 4-20:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$  (Ausschnitt: Das  $^1\text{H}$  gekoppelte Spektrum).

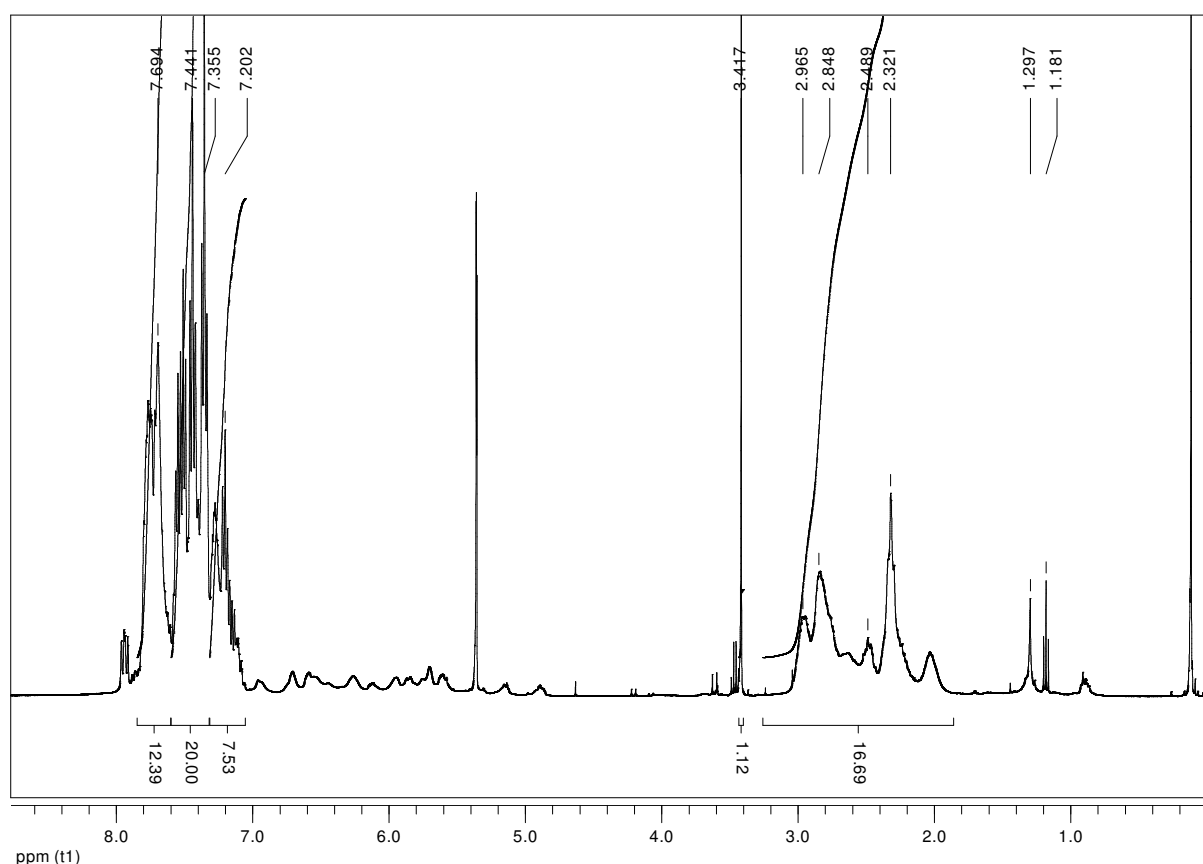
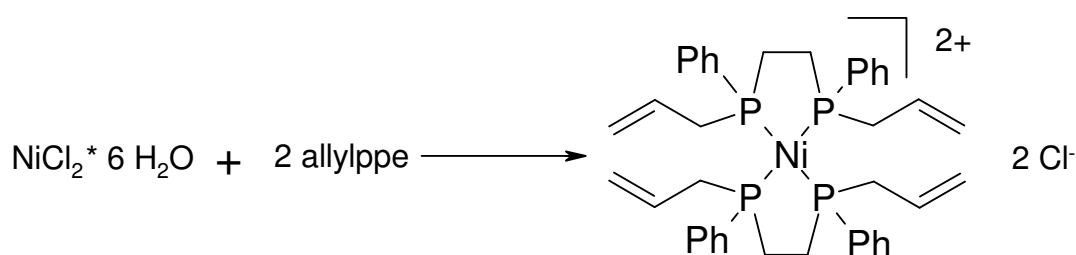


Abbildung 4-21:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$ .

#### 4.3.3 Nickel(allylppe) $_2$ -Komplexe

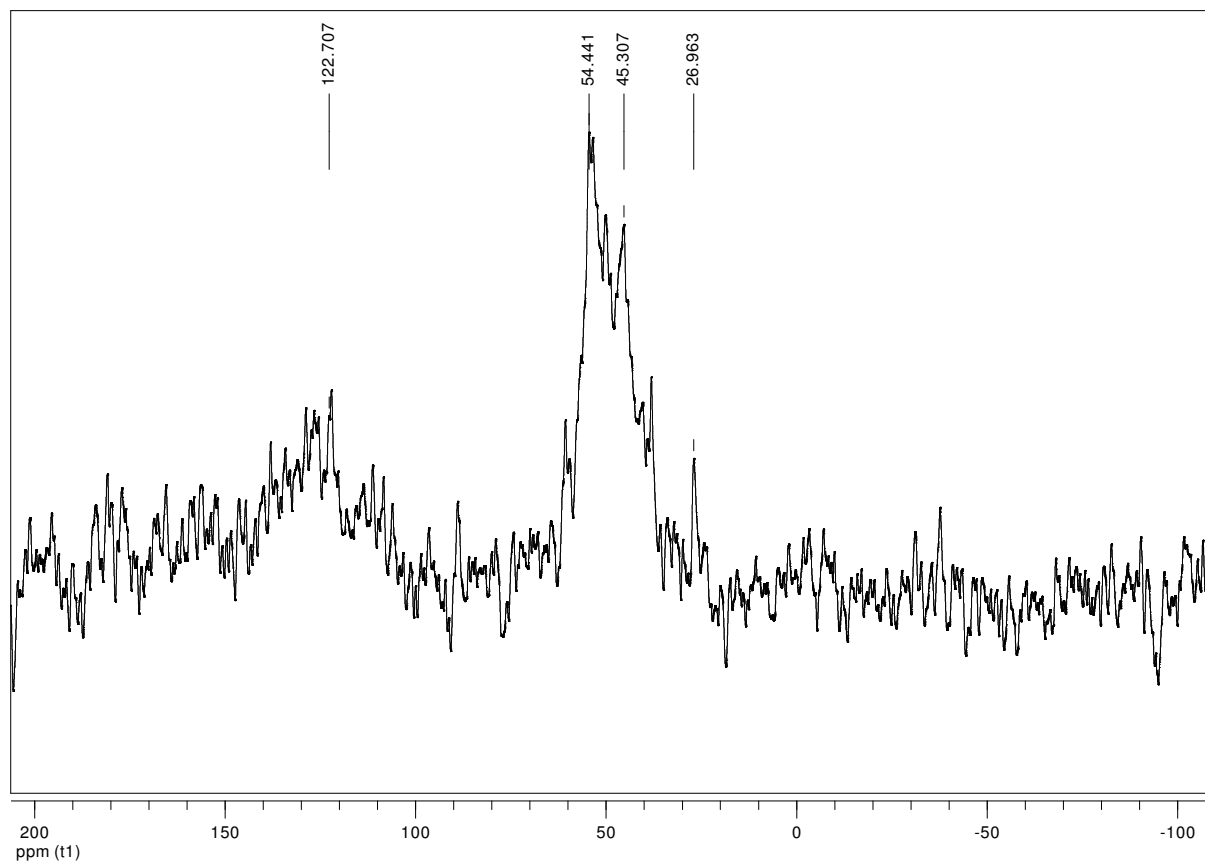


Ähnlich wie bei den oben aufgeführten  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$ -Komplexen erkennt man auch hier im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein breites Multiplett (Abbildung 4-22). Eine Verschiebung zwischen 45 bis 54 ppm liegt im üblichen Bereich für Phosphin-Metall-Komplexe. Eine Aussage über verschiedene Isomere lässt sich anhand des Spektrums allerdings nicht machen. Ein Hauptproblem bei der Synthese des Allylppe-Komplexes ist die Schwierigkeit das Produkt auszufällen. Verschiedenste Versuche mit gängigen Lösungsmitteln haben sich als unbrauchbar herausgestellt.



Im Protonen-Spektrum liegt ebenfalls, wie beim  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$ -Komplex, eine sehr breite Signalgruppe zwischen 1.6 und 2.6 ppm, welche den verbrückenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen zuzuordnen ist (Abbildung 4-23). Zusätzlich gibt es verschiedene breite Signale bis 3.5 ppm, welche den  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen den Phosphoratomen und den Alken-Gruppen entsprechen. Weiterhin sind die Allyl-Protonen deutlich bei 5.1 bzw. 5.5 ppm zu erkennen. Diese stark aufgespalteten Multipletts spiegeln aber die zu erwartenden Intensitäten von 4 bzw. 8 Protonen wider.

Aufgrund der unzureichenden Ausbeute konnte mit diesem Komplex weder eine Aufreinigung noch eine weitere Reaktion mittels *Grubbs*-Katalysators zur Zyklisierung durchgeführt werden.



**Abbildung 4-22:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum  $\text{Ni(II)(allylppe)}_2$ .

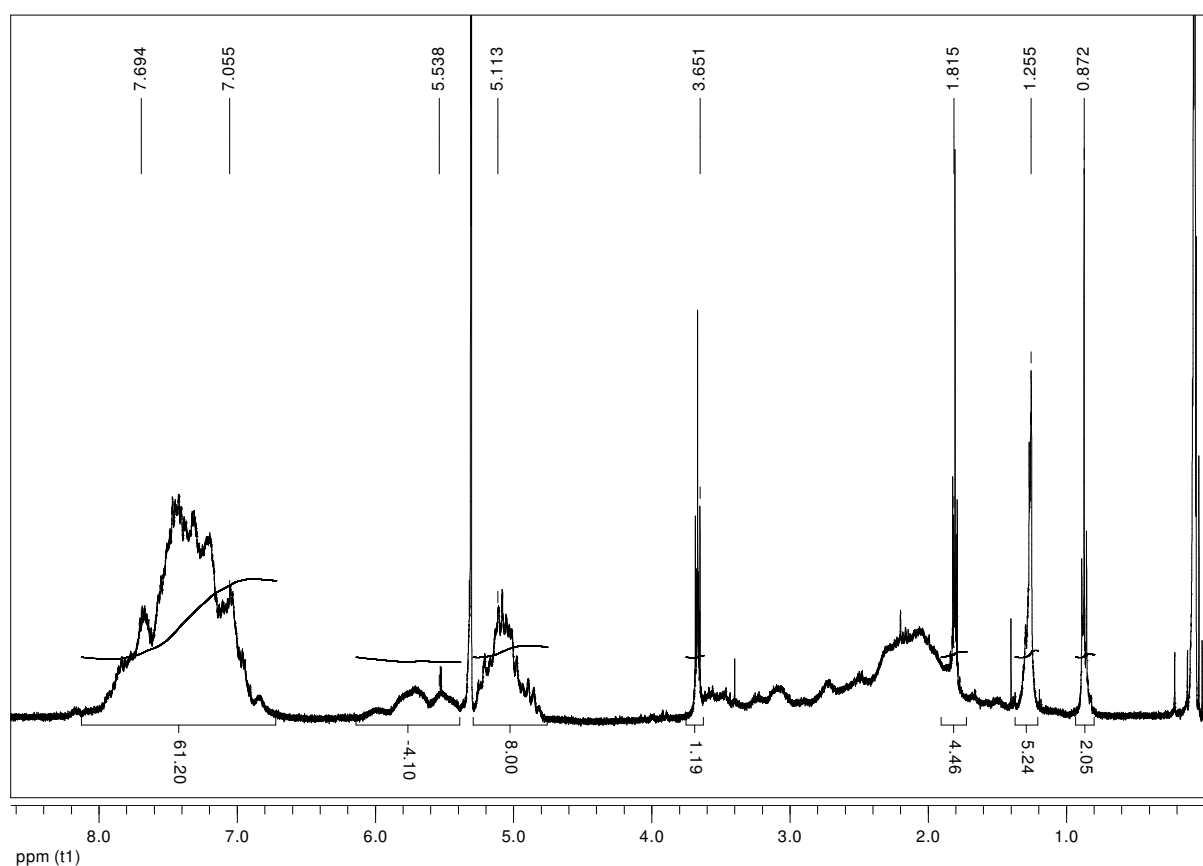
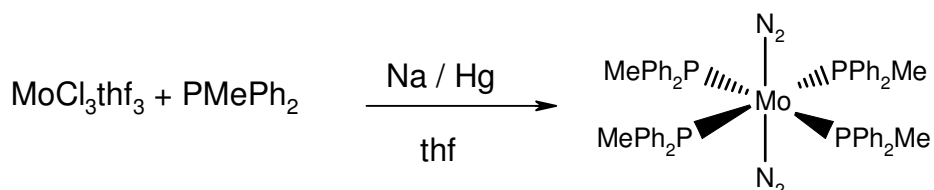


Abbildung 4-23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ni(II)(allylpe)}_2$ .

#### 4.4 Molybdän-Komplexe

Ziel der Synthese von zyklischen  $\text{P}_4$ -Liganden war aber weiterhin, die Bildung von  $\text{Mo(N}_2)_2\text{cycloP}_4$ -Komplexen. Daher wurden auch verschiedene Versuche mit Molybdän als Templat bzw. als Zentralatom zur Bildung eines  $\text{Mo(0)prP}_4$ -Komplexes durchgeführt. Die verschiedenen Ansätze und Ergebnisse werden in diesem Kapitel beschrieben.

#### 4.4.1 Reaktionen mit dem Bis-(distickstoff)molybdän-Komplex ( $\text{Mo}(\text{PMePh}_2)_4(\text{N}_2)_2$ )

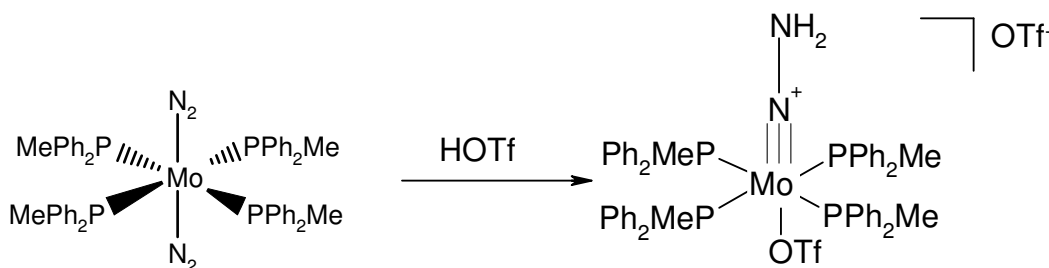


Der einzählige Bis-(distickstoff)-Komplex aus den einzähligen Liganden wurde synthetisiert. Im IR-Spektrum ist eine intensive Bande bei einer Frequenz von  $1929\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die jedoch im Raman-Spektrum nicht auftaucht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich um die  $\nu_{\text{as}}(\text{NN})$ -Streckschwingung handelt. Im Raman-Spektrum findet sich bei  $1997\text{ cm}^{-1}$  eine Bande, die bei genauerer Betrachtung sehr schwach auch im IR-Spektrum zu sehen ist. Hierbei handelt es sich um die symmetrische Streckschwingung des koordinierten Stickstoffs. Des Weiteren ist die NN-Deformationsschwingungsbande im IR-Spektrum bei  $504\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde die Identifikation und Charakterisierung des Bis-(distickstoff)-Komplexes mit dem einzähligen Liganden  $\text{PPh}_2\text{Me}$  noch ergänzt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man deutlich die Signallagen der aromatischen Protonen der Phenylringe des Liganden bei 7.34 ppm und außerdem das Signal der Protonen der Methylgruppe bei 2.4 bzw. 1.6 ppm. Das Zustandekommen von zwei Signalen für die chemisch äquivalenten Methylprotonen lässt sich dadurch erklären, dass im Lösungsmittel Dichlormethan der freie Ligand neben koordinierten Liganden auftritt. Auf diese Weise ist die chemische Umgebung der Methylprotonen verändert, was zu zwei Signalen führt.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum lassen sich ebenfalls freie und im Komplex gebundene Phosphin-Liganden durch die Lage der erhaltenen Signale unterscheiden. Während die gebundenen Phosphin-Liganden ein Signal bei 28.6 ppm hervorrufen, liegt das des frei vorliegenden Liganden bei -25.55 ppm. Auch das deutet darauf hin, dass die Liganden im Lösungsmittel Dichlormethan abdissoziieren.

#### 4.4.1.1 Tetrakis(diphenylmethylphosphino)hydrazido(triflato)-molybdän(IV)

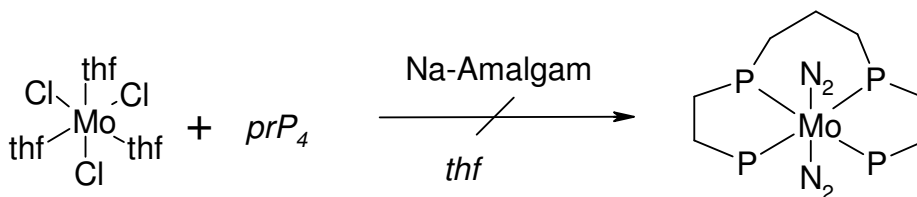


Die Umsetzung des Bis-distickstoff-Komplexes mit einzähnigem Liganden zum Tetrakis(diphenylmethylphosphino)hydrazido(triflato)-molybdän(IV) mittels einer Reaktion mit Tetrafluoromethansulfonsäure in Benzol ergab auch nach mehrmaligen Durchführungen und Variationen der Reaktionsbedingungen das gleiche Ergebnis. Man erhielt einen grünlich-grauen Feststoff, der laut Elementaranalyse keinen Stickstoffanteil aufweist. Außerdem fand sich ein gegenüber dem theoretischen Wert um einiges höherer Schwefelanteil (6.9 % statt 5.2 %) im isolierten Produkt. Dieser Anteil entspräche in etwa der Existenz von zwei Schwefelatomen im Komplex. Bei Berechnung des Schwefelanteils für einen Bis-Triflatokomplex erhielt man einen theoretischen Schwefelanteil von 7.2 %. Möglicherweise ergibt die Reaktion unter den angewandten Bedingungen somit das Molybdän-ditriflat.

Daraufhin wurde versucht, den Bis-distickstoffkomplex mit 2 äquivalenten Schwefelsäure bei -40 °C zu protonieren. Dieser Versuch scheiterte jedoch ebenfalls, da sich das Reaktionsgemisch schwarz verfärbte und möglicherweise entstandenes Produkt nicht auszufällen war. Die Behandlung mit Schwefelsäure führte wahrscheinlich zur Zersetzung des Komplexes.

Um die Protonierung des Bis-distickstoffkomplexes zu umgehen, wurde direkt versucht durch Behandlung mit Acetonitril eine Koordination von Acetonitril an das Molybdän zu erreichen. Die Versuche diese Koordination zu erreichen wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben, durchgeführt. Es konnte ein Produkt erhalten werden, wobei die Elementaranalysen der erhaltenen Feststoffe einen deutlich zu niedrigen Kohlenstoffanteil aufwiesen. Statt der erwarteten 67 % wurden in beiden Fällen lediglich 25 bzw. 35 % bestimmt.

#### 4.4.2 Mo(0)*prP*<sub>4</sub>-Komplexe



Für die Reduktion von  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$  zu einem *prP*<sub>4</sub>-Distickstoff-Komplex wurden Reaktionen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Da als Vorstufe der  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ -Komplex benutzt wurde, wurden die Reaktionen immer in thf durchgeführt. Der Komplex ist hier zwar nicht besonders gut löslich, aber in anderen Lösungsmitteln ist er nicht über längere Zeit stabil.

Als Reduktionsmittel wurden Magnesium, Natriumamalgam und Natriumnaphthalin benutzt. Weitere Versuche mit Zink wurden unternommen, um einen Komplex auf der Stufe des Molybdän(II) zu erhalten, der im Anschluss mit Natriumamalgam zum Distickstoffkomplex reduziert werden sollte.

Die Reaktionsmischung wurde über 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Behandeln der Lösung über verschieden lange Zeiträume mit einem Ultraschallbad wurde versucht, eventuell inaktives Magnesium zu aktivieren. Diese Behandlung mittels Ultraschall bewirkt tatsächlich eine Koordination von Stickstoff, was in IR-Spektren zu erkennen ist. Weitere Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen lassen aber nicht auf eine definierte Verbindung schließen. Viel mehr ist davon auszugehen, dass durch den Ultraschall der Ligand zerstört wird und lediglich verschiedene Bruchstücke und neu zusammengesetzte polymere Verbindungen an das Molybdän koordiniert werden. In diesen Gemischen findet eine teilweise Koordination von Distickstoff statt.

Wenn sich ohne Ultraschall Komplexe bilden, handelt es sich nicht um Molybdän(0)-Verbindungen, sondern vermutlich um Molybdän(II)/(III)-Komplexe, die unter Umständen nicht einkernig sind, wie im nächsten Kapitel aufgezeigt wird.

#### 4.4.3 Zweikerniger Molybdänkomplex

Wie in Kapitel 4.4.2 dargelegt sind die Versuche zur Darstellung des Molybdän(0) $prP_4(N_2)_2$ -Komplexes nicht erfolgreich gewesen. Diese Ergebnisse führten zu einem Zwischenziel: Es sollte ein Molybdän(II) $prP_4$ -Komplex dargestellt werden. Dazu wurde nicht mit Natriumamalgam, sondern mit Zink als Reduktionsmittel gearbeitet. Außerdem wurde die Reduktion mit Magnesium so verändert, dass eine Präorganisation des  $prP_4$  an das Molybdän erfolgen konnte. Im Anschluss wurde dann das Magnesium zugegeben.

Diese beiden Reaktionsansätze führten zu einem Gemisch aus zwei verschiedenen Komplexen. Die aufgenommenen  $^{31}P$ -NMR-Spektren haben verschieden große Anteile des jeweiligen Komplexes aufgezeigt. Bei der Reduktion mit Magnesium ist ein grünes Produkt ausgefallen, welches folgende Grundstruktur aufweist, welche aus dem  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zu erklären ist:

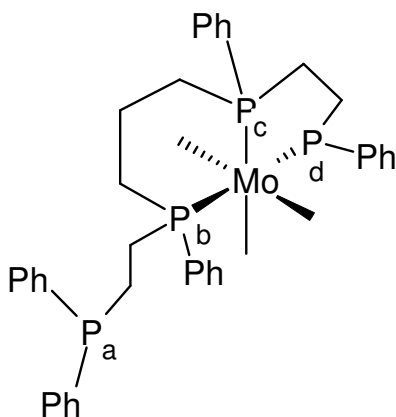
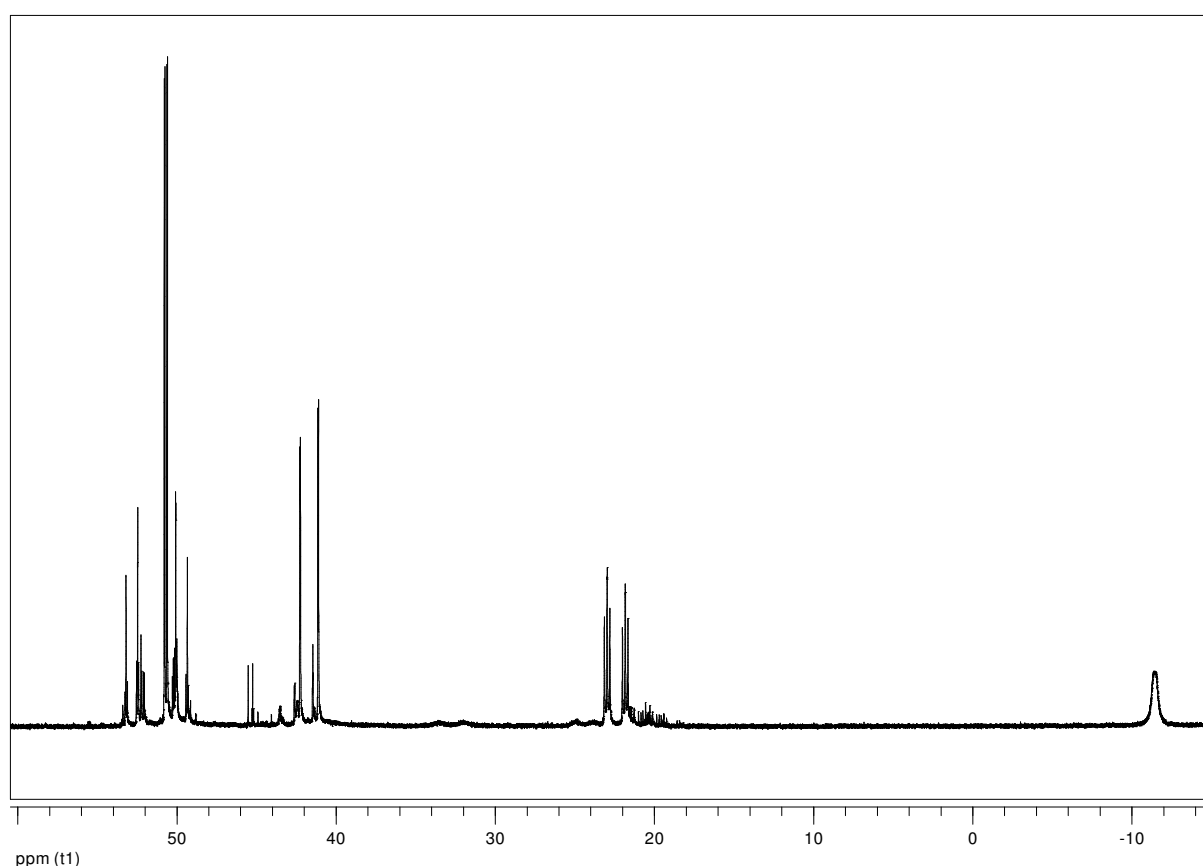


Abbildung 4-24: Zuordnung der Phosphoratome des  $prP_4$ -Liganden.

Zunächst wurde die Reduktion mittels Magnesium durchgeführt und über längere Zeit bei  $-40^\circ C$  gehalten, um das Produkt auszufällen. Dabei bildete sich ein grüner Feststoff, der mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Hieraus ist zu erkennen, dass die chemische Verschiebung des breiten Signals bei  $-11.0$  ppm der Verschiebung der terminalen Phosphoratome im freien Ligand entspricht (Abbildung 4-25). Somit besteht die Vermutung, dass ein terminales Phosphoratom nicht koordiniert ist.



**Abbildung 4-25:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reduktionsproduktes nach Reduktion mit Magnesium.

Um diese Annahmen weiter zu bestätigen, wurde zusätzlich ein COSY-NMR-Spektrum aufgenommen, aus dem die Kopplungen der verschiedenen Signale zu erkennen sind (Abbildung 4-27). Aus dem COSY- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, dass das Phosphoratom (**a**) (entsprechend der Protonenzuordnung in Abbildung 4-24) lediglich eine Kopplung mit der Signalgruppe bei 23 ppm besitzt. Zusätzlich könnte die hohe Linienbreite auf ein unkoordiniertes Phosphoratom hindeuten, welches frei in der Lösung beweglich ist und verschiedene räumliche Wechselwirkungen erfährt. Die beiden asymmetrischen Phosphoratome (**b**, **c**) sind über eine Propylgruppe verknüpft. Die Kopplung über die Propylen-Brücke (**D**) (entsprechend der Kopplungszuordnung in Abbildung 4-26) müsste recht klein sein und wird von der *cis*-Kopplung über das Molybdän (**E**) überlagert. Somit kann zwischen den beiden asymmetrischen Phosphoratomen nur eine *cis*-Kopplung über das Molybdänatom beobachtet werden.

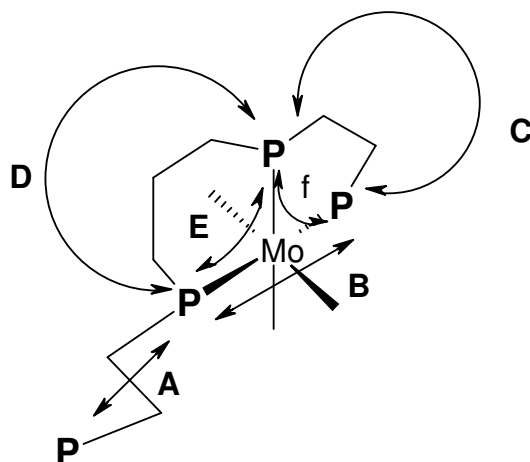
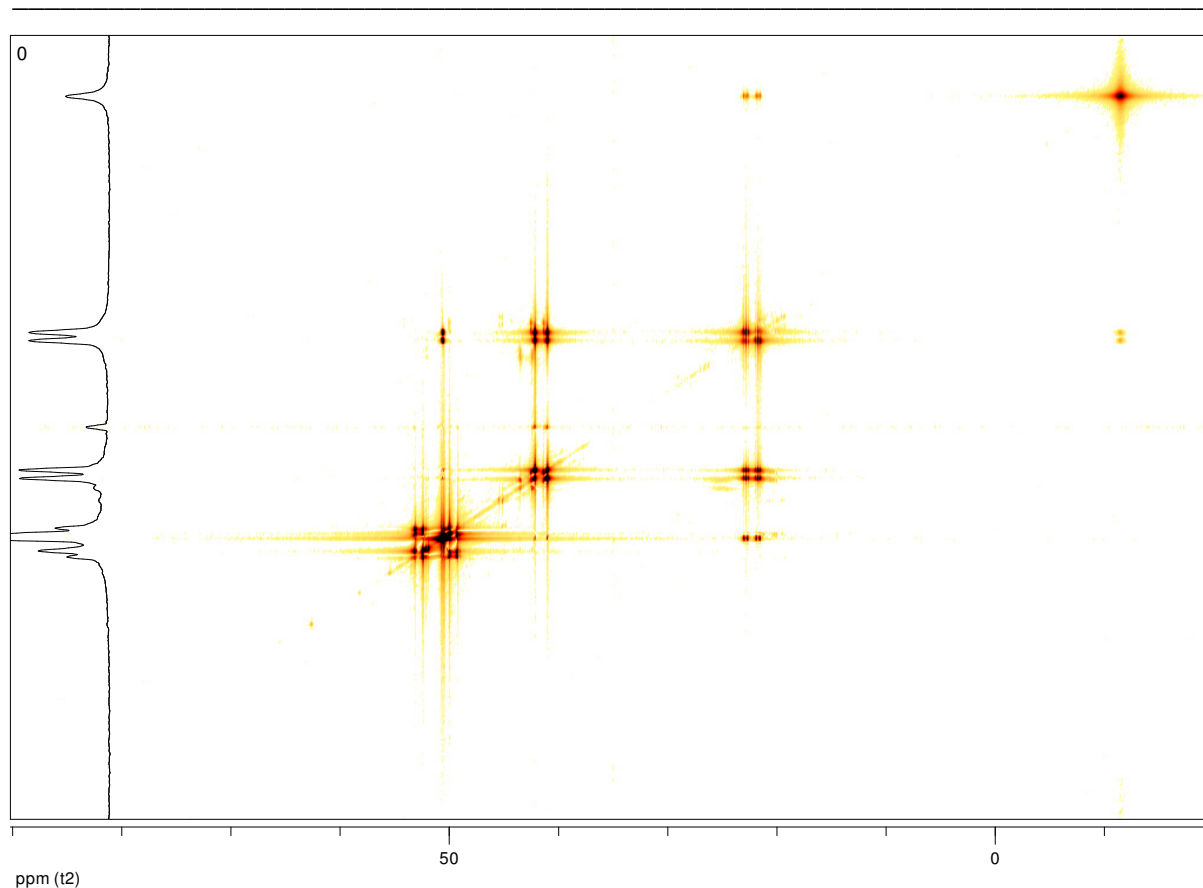


Abbildung 4-26: Kopplungsschema des  $\text{MoPrP}_4$ -Komplexes.

Die *cis*-Kopplung zwischen dem koordinierten terminalen Phosphoratome (**d**) und dem asymmetrischen Phosphor (**c**) über die Ethylen-Brücke fällt allerdings mit der *cis*-Kopplung über das Molybdän zusammen. Das führt zu einer Kompensation der offensichtlich entgegengerichteten Kopplungen, was in der Summe eine Kopplung von lediglich 6 Hz ergibt. Diese 6 Hz Kopplung findet sich in der Signalgruppe des terminalen Phosphoratoms (**d**) bei 40.5 ppm neben der großen Aufspaltung von 184 Hz (**B**) zu dem *trans*-ständigem Phosphor (**b**) wieder.



## Darstellung der Ergebnisse



**Abbildung 4-27: COSY-NMR-Spektrum des zweikernigen Mo-Komplexes.**

**Tabelle 3 Übersicht der Kopplungskonstanten**

Chemische Verschiebung in ppm	Multiplizität	Aufspaltung in Hz		
Zweikerniger Molybdän-Komplex				
50.7 (P <sub>c</sub> )	dd	26.5	6.9	
41.7 (P <sub>d</sub> )	dd	183.8	6.9	
22.4 (P <sub>b</sub> )	ddd	183.8	29.1	27.7
11.3 (P <sub>a</sub> )	m			
Spezies II				
52.8		118.9	8.9	
49.7		118.9	8.9	

Das Vorliegen eines nicht-kordinierten Phosphoratoms erscheint überraschend, weil neben den drei weiteren Phosphoratomen und den beiden Chlorid-Ionen eine Koordinationsstelle frei sein müsste. Die Chlorid-Analyse deutet auf einen Mo(II)Cl<sub>2</sub>-Komplex hin (ber.: 8.3 %, gefunden: 8.5 %), welcher paramagnetisch sein sollte. Da

im NMR-Spektrum keine Hinweise auf paramagnetische Anteile und eine damit verbundene Signalverbreiterung zu finden sind, könnte es sich in diesem Fall um einen zweikernigen Komplex handeln, der über zwei Chloride verbrückt ist. Das würde bedeuten, dass die drei thf-Moleküle gegen drei Phosphoratome des  $prP_4$  ausgetauscht wurden.

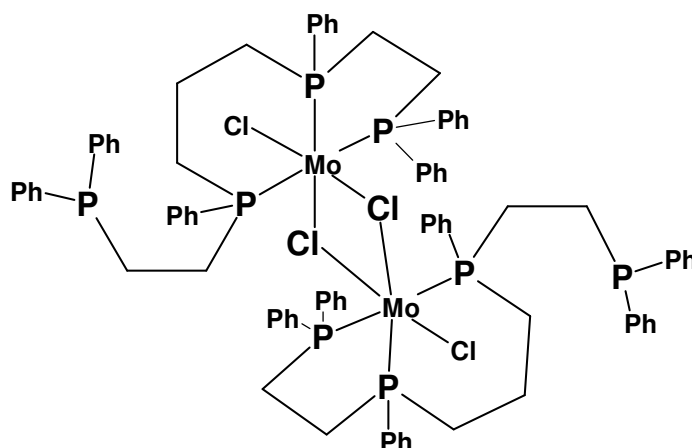
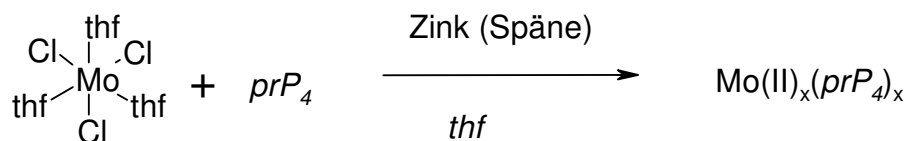


Abbildung 4-28: Struktur des dimeren Molybdän $prP_4$ -Komplexes.

Dass ein weiteres Nebenprodukt vorliegt ist daran zu erkennen, dass sich im COSY- $^{31}P$ -NMR-Spektrum zwei weitere Signalgruppen finden, welche keine Wechselwirkung mit den anderen Signalen aufweisen. Das Auftreten der sog. Spezies II (Tabelle 3) kann nicht weiter aufgeklärt werden. Bei der aufgeführten Aufspaltung von 505 Hz handelt es sich vermutlich nicht um eine Aufspaltung, sondern einmal um die terminalen und in der anderen Verschiebung um die asymmetrischen Phosphoratome. Somit sind nur zwei Kopplungen von 118 Hz und 8.9 Hz zu beobachten.

Bei diesen Aufspaltungen könnte es sich um einen  $Mo(II)Cl_2prP_4$ -Komplex handeln. Derartige Signalgruppen bei diesen Verschiebungen finden sich regelmäßig bei dem Versuch einen  $Mo(N_2)_2prP_4$ -Komplex darzustellen. Es ist jedoch bei der IR-Spektroskopie in keinem Fall eine Koordination von Distickstoff zu erkennen. Angefertigte Massenspektren haben ebenfalls keine Hinweise auf eine bestimmte Spezies gegeben.

#### 4.4.4 Reduktion mit Zink



Bei der Reduktion mit Zink lässt sich das Auftreten der Grundstruktur des aufgeführten zweikernigen Komplexes ebenfalls erkennen. Hier liegt allerdings das zweite, oben erwähnte Produkt (Spezies II) als Hauptprodukt vor, dessen Struktur jedoch nicht geklärt werden konnte.

Im folgenden NMR-Spektrum wird ein Teilbereich des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums dargestellt. Hier sind mögliche Aufspaltungen der beiden Signalgruppen von 118 und 8.9 Hz zu erkennen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gibt keine Hinweise auf eine definierte Struktur.

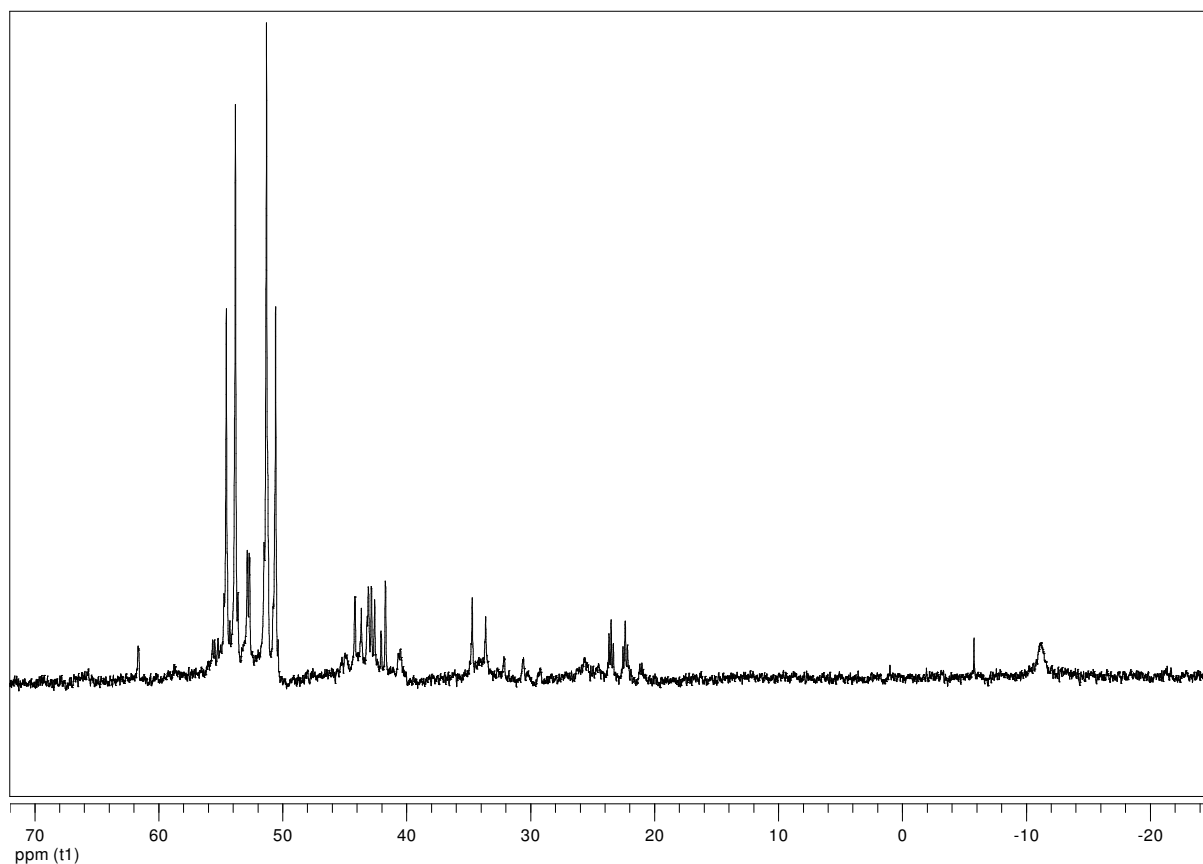
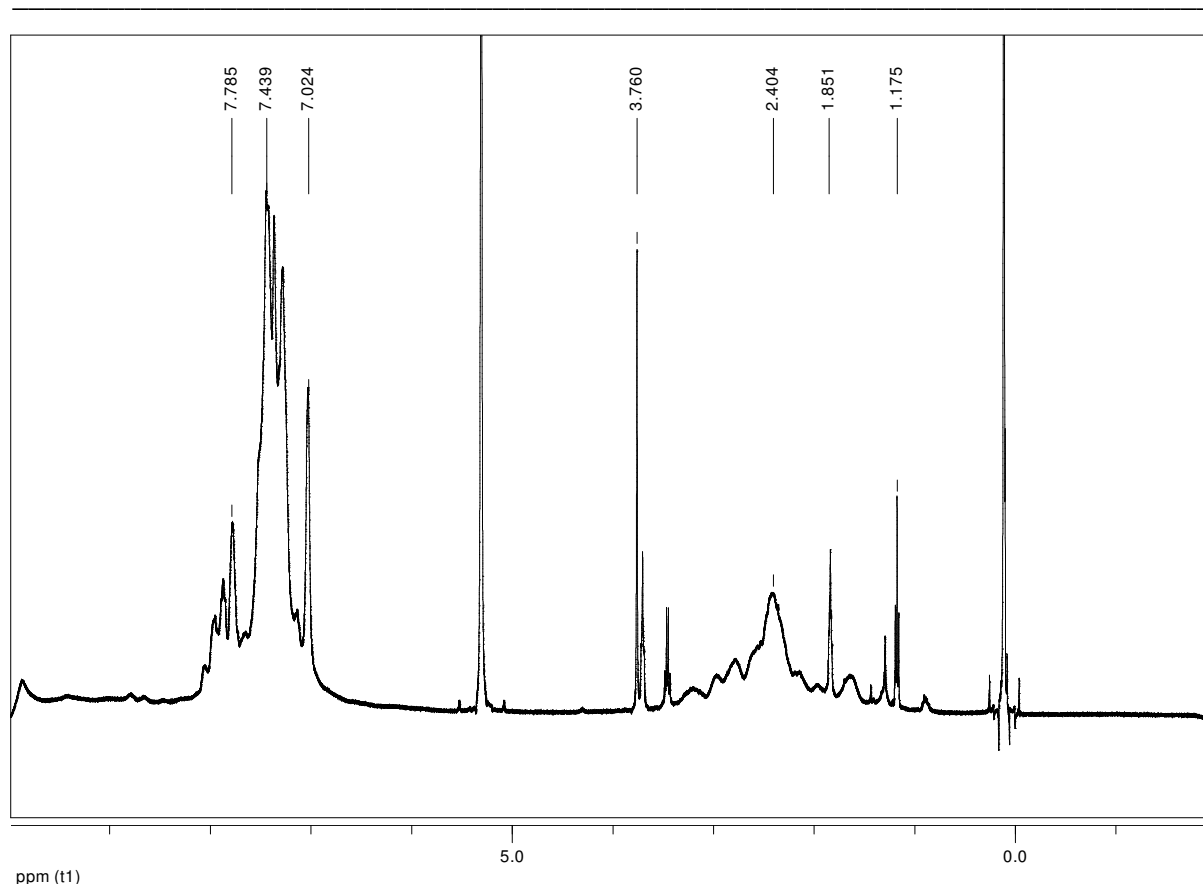


Abbildung 4-29:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des mit Zink reduzierten  $\text{MoprP}_4$ -Komplexes.

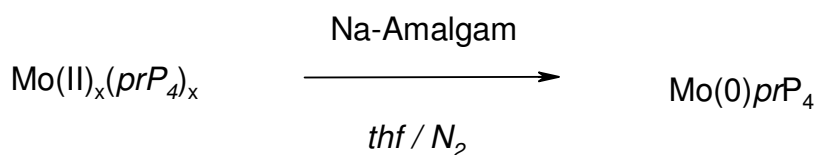
## Darstellung der Ergebnisse



**Abbildung 4-30:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom mit Zink reduzierten  $\text{MoprP}_4$ -Komplex.

### 4.4.5 Reduktion des durch Zink reduzierten Komplexes mit Na/Hg zu $\text{Mo}(0)(\text{prP}_4)$

Obwohl nicht erklärt werden konnte, um welches Produkt es sich bei der sog. Spezies II handelt, welches sich bei der Reduktionen von  $\text{MoCl}_3\text{thf}_3$  nach der Reduktion durch Zink gebildet hat, wurde das Produkt zusätzlich mit Natrium-Amalgam reduziert, um weitere Informationen über den möglichen Komplex zu erhalten.



Bei dieser Reaktion sollte der Mo-Komplex zu einem  $\text{Mo}(0)(\text{N}_2)_2$ -Komplex reduziert werden. Das aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt allerdings nicht die

erwünschte Verbindung. Auch im IR-Spektrum gibt es keinen Hinweis auf koordinierten Distickstoff.

Wie in der Abbildung 4-31 zu erkennen ist, sind aber im Bereich des freien  $prP_4$ -Liganden stark aufgespaltene Signale sowohl im Bereich der terminalen als auch der asymmetrischen Phosphoratomen zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass es eine Umorganisation des Eduktes gegeben haben muss, weil sich vorher keine nicht koordinierten Phosphine in dem mit Zink reduzierten Komplex befunden haben. Da zusätzlich zwei Signalgruppen bei 39 und 31 ppm zu erkennen sind, wurde, um die Verhältnisse zu klären, ein COSY-NMR-Spektrum aufgenommen. In dem zweidimensionalen NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass die vier Signalgruppen untereinander koppeln und somit zu derselben Verbindung gehören. Das Signal bei 39 ppm koppelt mit dem andern Signal eines koordinierten Phosphins bei 31 ppm. Außerdem koppelt es mit der Signalgruppe bei -10 ppm, welches in der Region der terminalen Phosphine des freien  $prP_4$ -Liganden liegt.

Die Signalgruppe bei 31 ppm hingegen koppelt zusätzlich mit der stark aufgespalteten Signalgruppe bei -20 ppm, wo üblicherweise die asymmetrischen Phosphin-Liganden des freien  $prP_4$ -Liganden liegen. Aus der Elementaranalyse erhält man aber auch keine weiteren Informationen auf die Struktur des Komplexes. Es liegt deutlich zu wenig Kohlenstoff vor, andererseits ist zu viel Wasserstoff vorhanden. Stickstoff ist nur in Spuren enthalten und der Chloridanteil beträgt 3 %.

## Darstellung der Ergebnisse

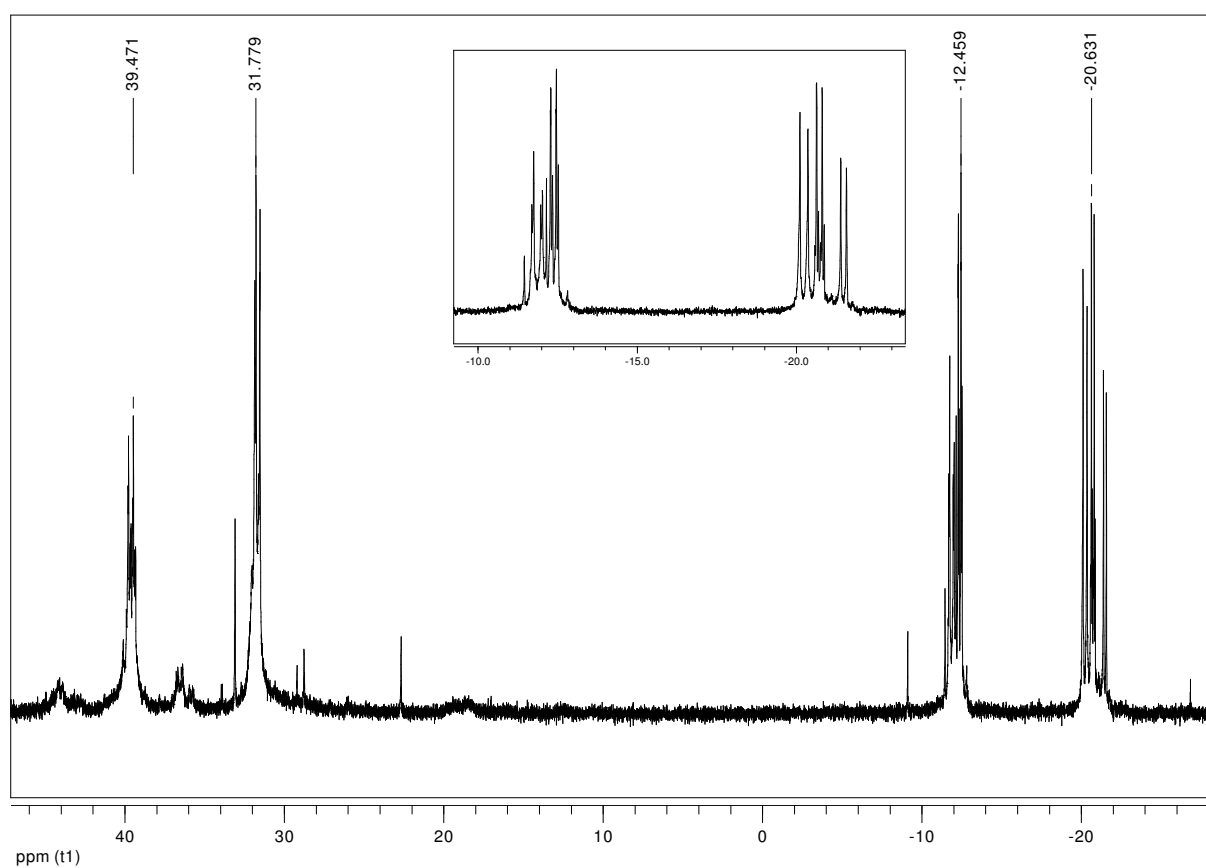


Abbildung 4-31:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Mo(0)}pr\text{P}_4$  aus Zink red. Mit Na/Hg.

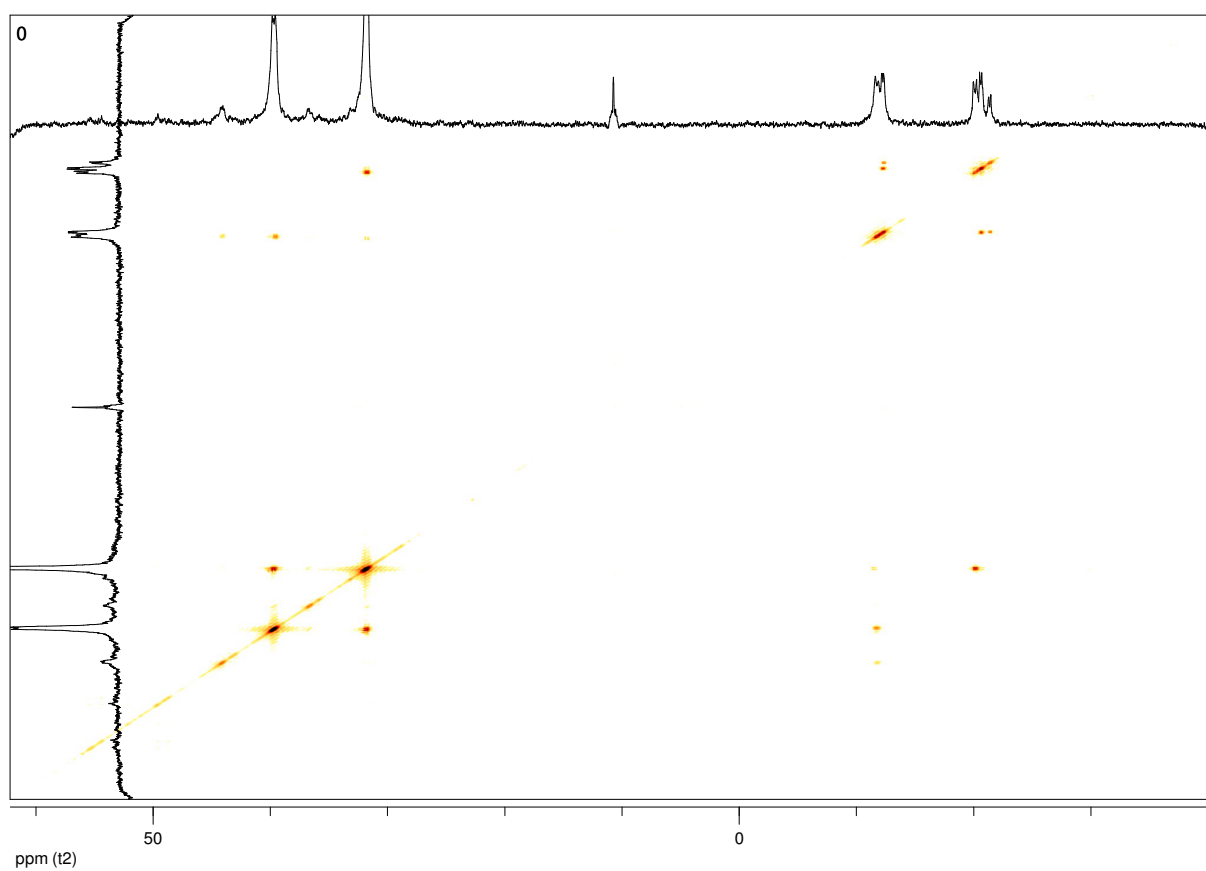


Abbildung 4-32: COSY- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Mo(0)}pr\text{P}_4$ .

## Darstellung der Ergebnisse

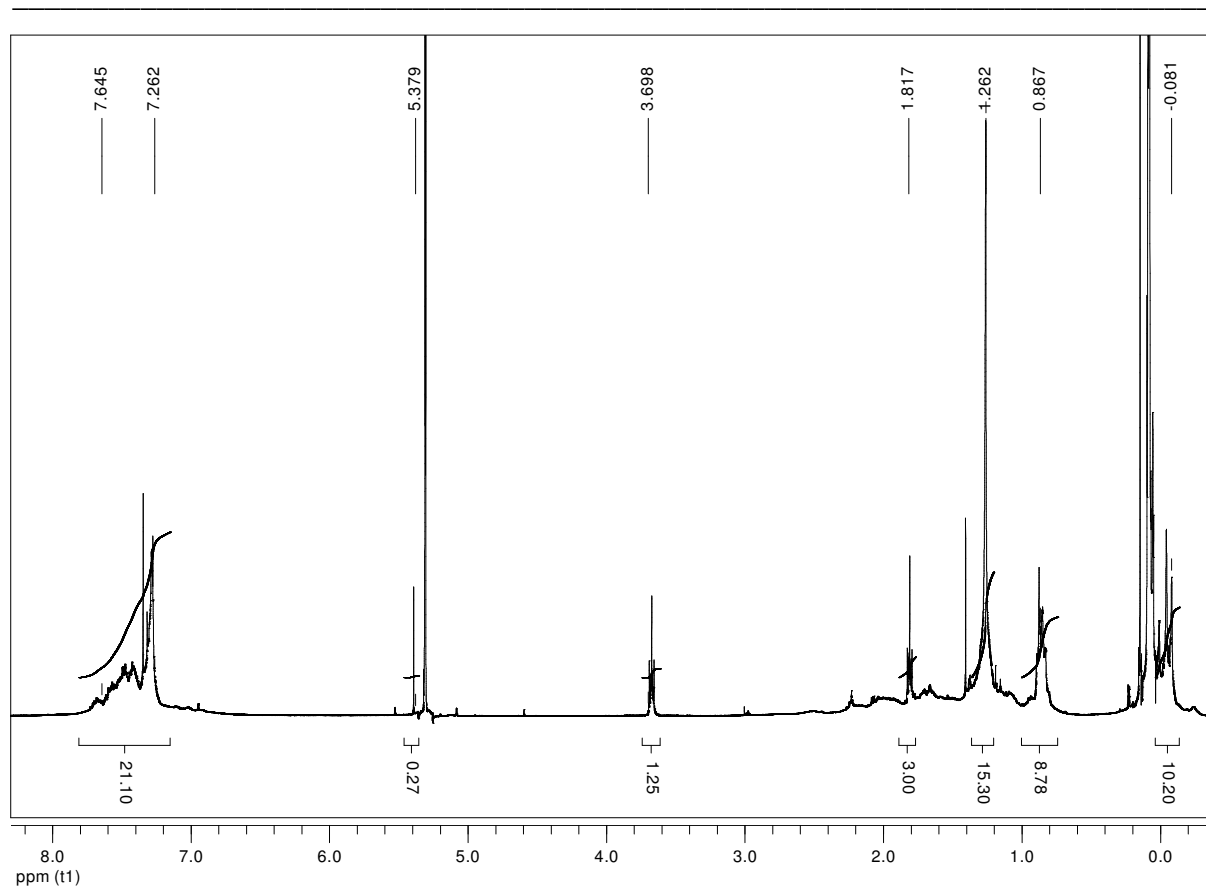
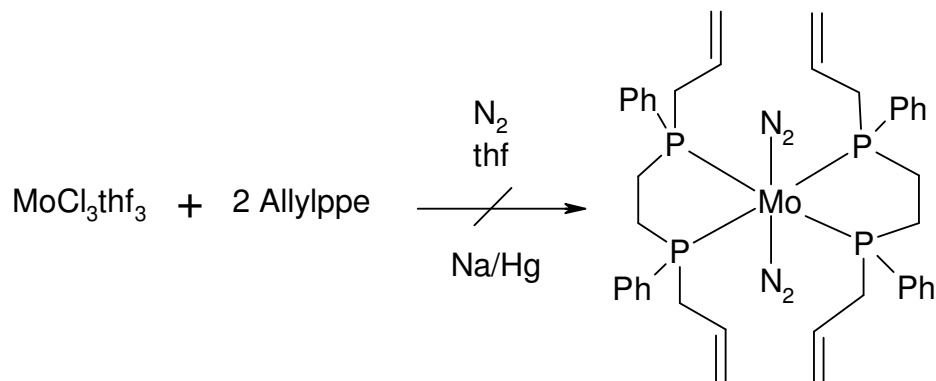


Abbildung 4-33:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Mo(0)prP}_4$ .

#### 4.4.6 $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{allylppe})_2$ -Komplexe



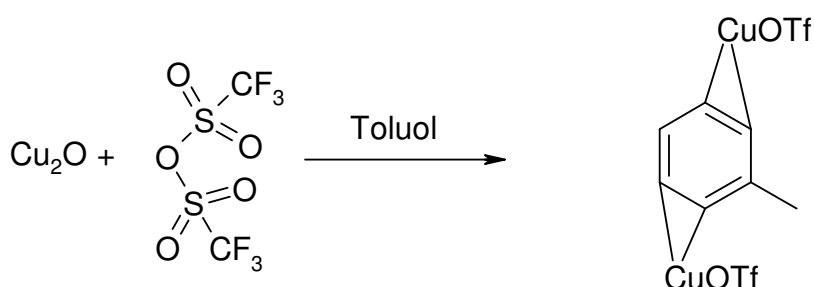
Der Versuch, einen Molybdän-Allylppe-Distickstoff-Komplex herzustellen und diesen im Anschluss durch die Ringschlussmetathese zu zyklisieren, konnte durch die Reduktionsverfahren mit Natriumamalgam nicht durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen werden Doppelbindungen zu Einfachbindungen hydriert. Somit ist man auch in diesem Fall auf Templatsynthesen mit anderen Metallsalzen als Templat angewiesen. Alternativ muss eine Synthesemethode gefunden werden, welche auch z.B. Magnesium als Reduktionsmittel erlaubt.



## 4.5 Kupfer-Komplexe

Ein weiterer Ansatz zur Synthese von zyklischen  $P_4$ -Liganden war der Einsatz von Kupfer(I) als Templat. Hierbei wurde als Ausgangsmaterial Cu(I)Trifluormethansulfonsäure in Form des 1:2 Toluol-Komplexes benutzt.

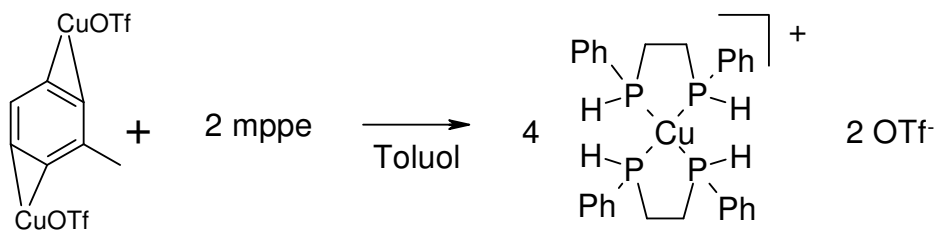
### 4.5.1 Kupfer(I)Trifluormethansulfonsäure



Dieser Komplex konnte relativ unkompliziert aus dem entsprechenden Trifluormethansulfonsäure-Anhydrid und Kupfer(I)oxid in Toluol dargestellt werden, wie die sehr gute Übereinstimmung der Elementaranalysenergebnisse zeigt.

Der Komplex ist extrem oxidationsempfindlich, aber bei entsprechender Handhabung als sehr geeignete Vorstufe anzusehen. An Luft ist der Komplex selbstentzündlich. Die Zyklisierung wird auch in diesem Fall durch den Gebrauch des disekundären mmppe und entsprechenden Dihalogenalkanen durchgeführt.

#### 4.5.2 Kupfer(mppe)<sub>2</sub>-Komplex



Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieses Komplexes zeigt ein sehr breites Singulett bei -26 ppm, was mit der Literatur übereinstimmt.<sup>74b</sup> Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind allerdings nicht eindeutig zuzuordnen. Man erkennt mehrere breite Signale, denen die vier Protonen der Ethylengruppe zwischen den Phosphorkernen nicht direkt zuzuordnen sind. Die Signale sind einerseits breit, weil sie sich in der Nähe des Kupfer(I) befinden und andererseits, weil sie eine Kopplung mit dem Phosphorkern aufweisen. Eindeutig zu erkennen sind die beiden Protonen am Phosphor, welche eine Verschiebung von 6.1 ppm und eine  $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplung von 325 Hz mit dem Phosphorkern aufweisen (Im Vergleich dazu besitzt der  $\text{Ni(II)(mppe)}_2$ -Komplex eine  $^1J_{\text{P-H}}$ -Kopplung von 393 Hz.) Die Protonen am Aromaten liegen zwischen 7.1 und 7.4 ppm.

## Darstellung der Ergebnisse

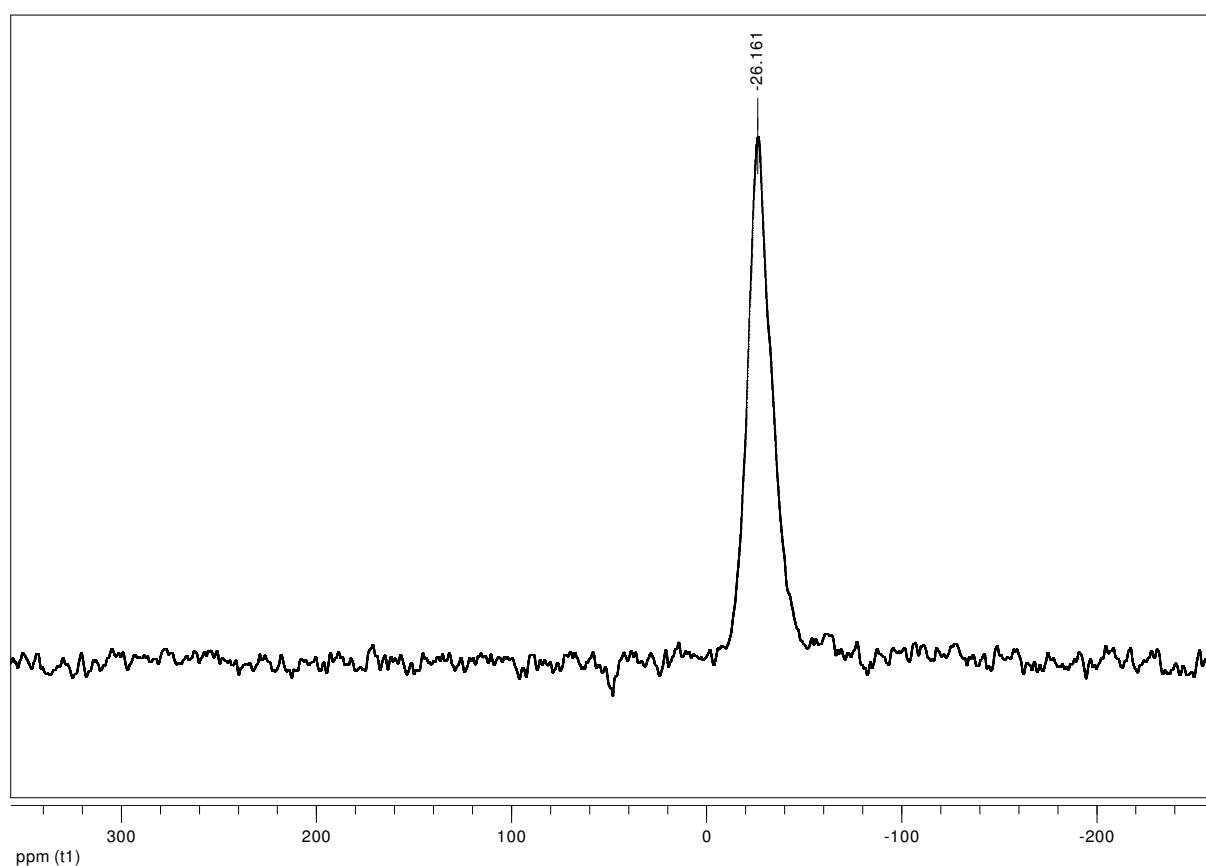


Abbildung 4-34:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)(mppe)}_2\text{Triflat}$ .

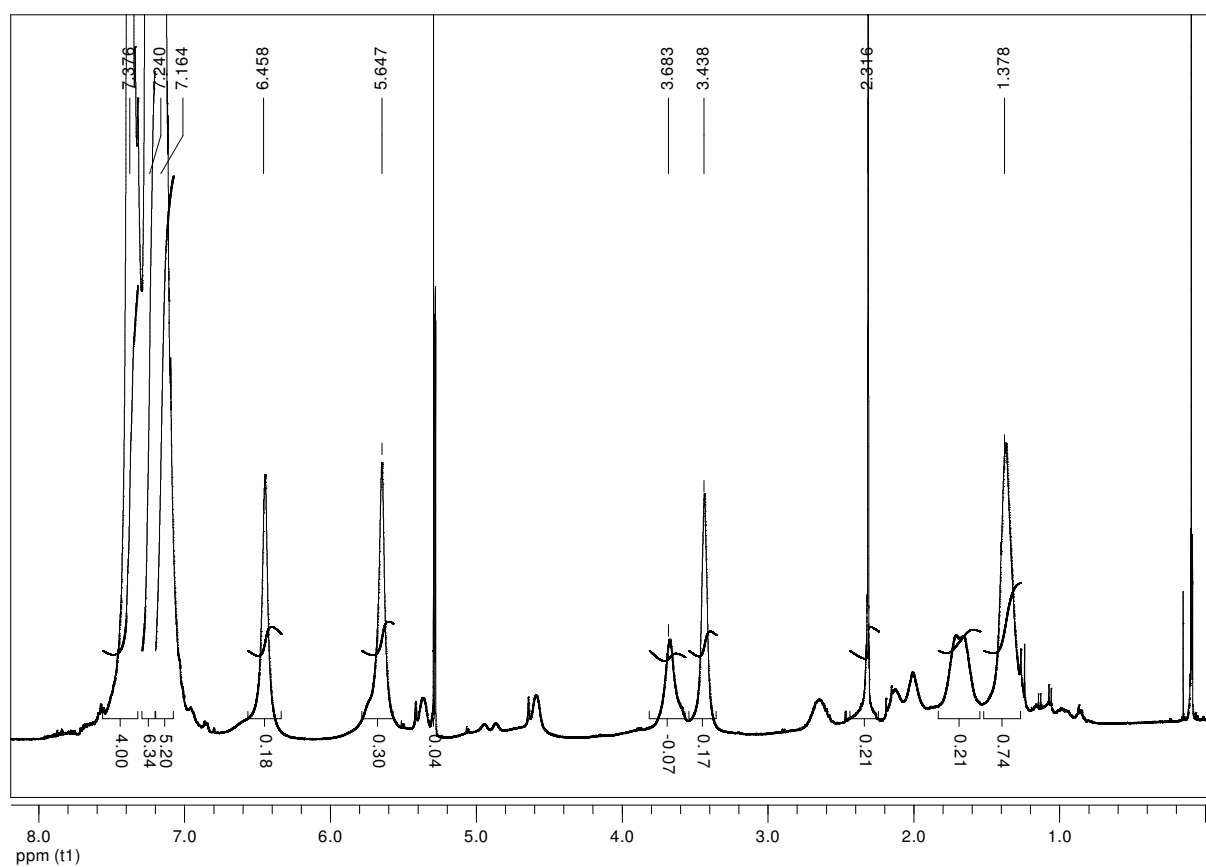
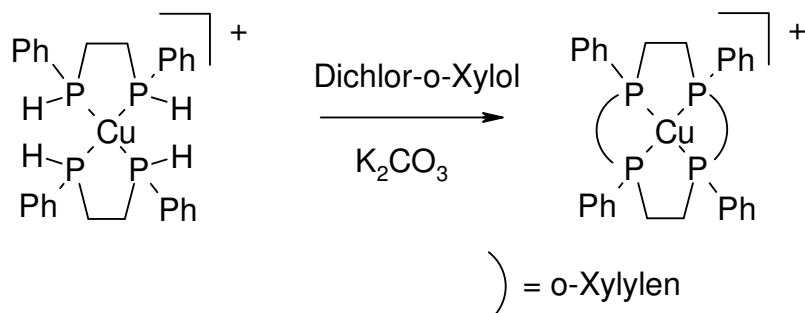


Abbildung 4-35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)(mppe)}_2\text{Triflat}$   $^1J_{\text{P-H}}$  325 Hz.

#### 4.5.3 Kupfer(I)cyclo- $et_2(o\text{-xylol})_2P_4$



Bei dem mit Dichlor-*o*-xylol zyklisierten Kupfer-Komplex sind zwei sehr breite Signale um 0 ppm zu erkennen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum besteht aus mehreren breiten Signalen zwischen 0.8 und 2.8 ppm und einer weiteren sehr breiten Signalgruppe zwischen 3 und 3.9 ppm. Im Vergleich zu dem mit 1,3-Dibrompropan zyklisierten Phosphin-Komplex lässt sich vermuten, dass es sich bei den tieffeldverschobenen Signalen um die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Xylol-Substituenten handeln könnte, welche durch die Nähe zum Aromaten eine starke Abschirmung erfahren.

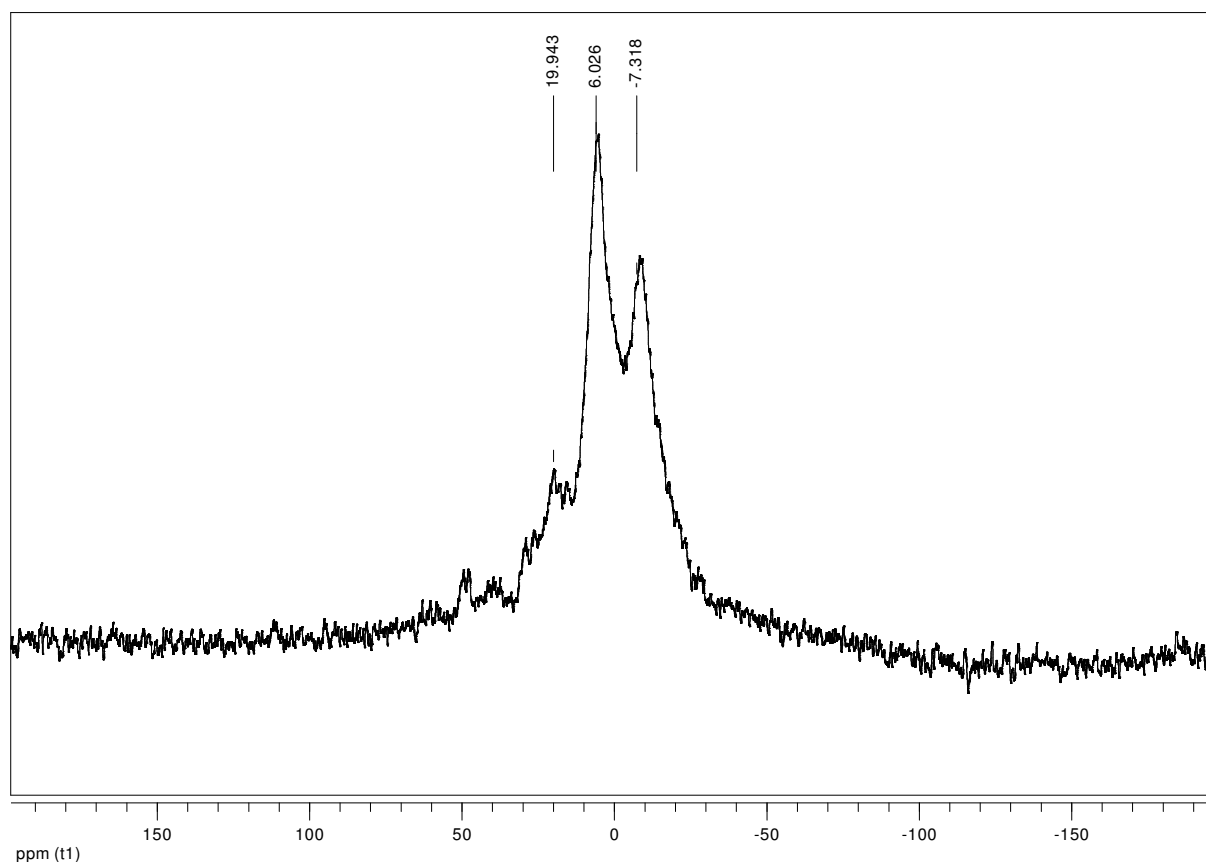


Abbildung 4-36:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)cyclo-}et_2(o\text{-xylol})_2P_4$ .

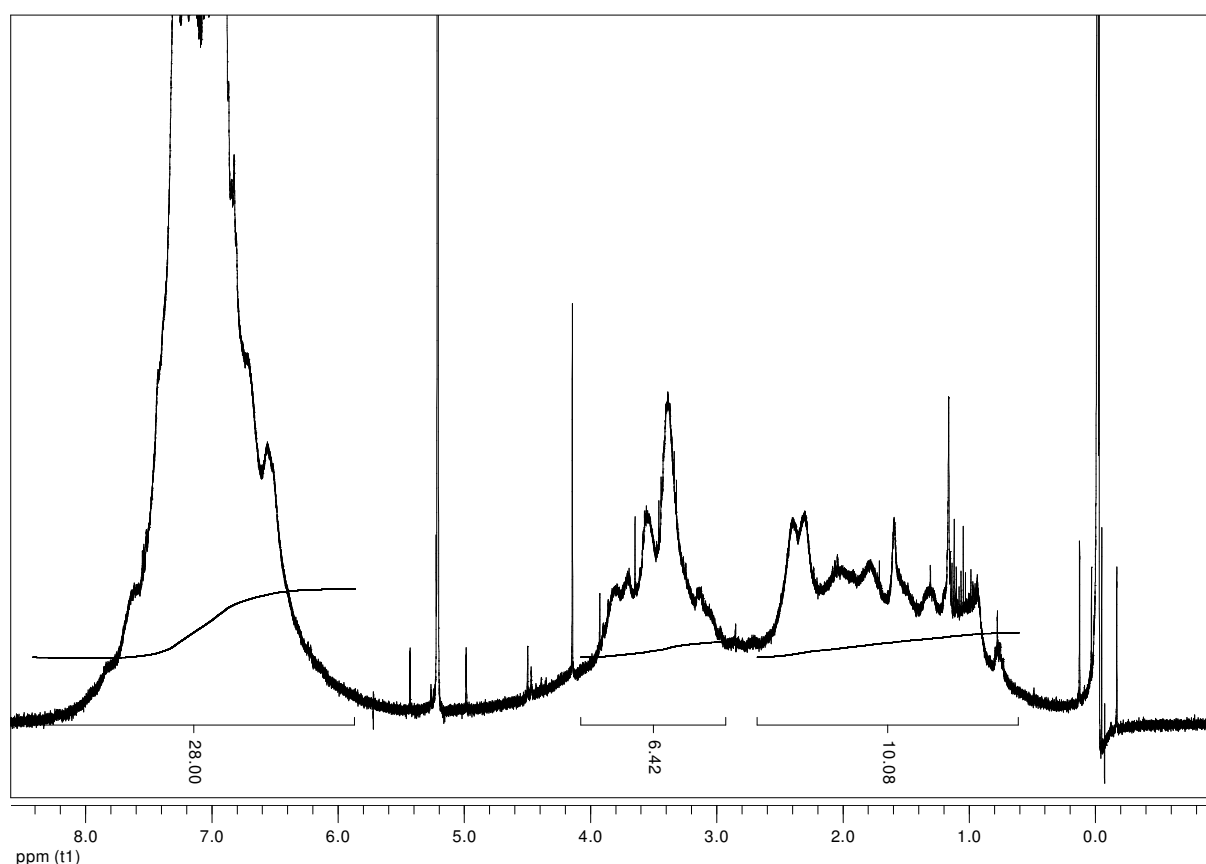
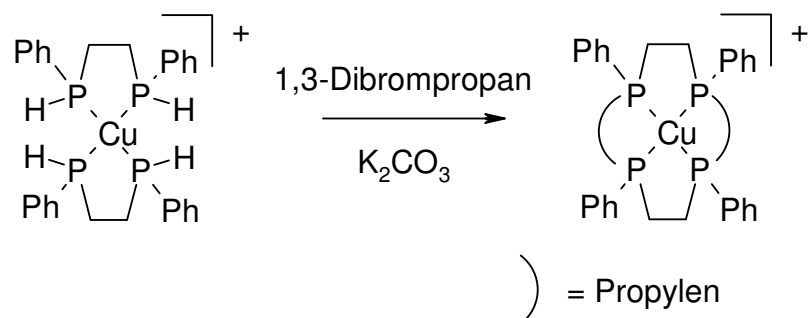


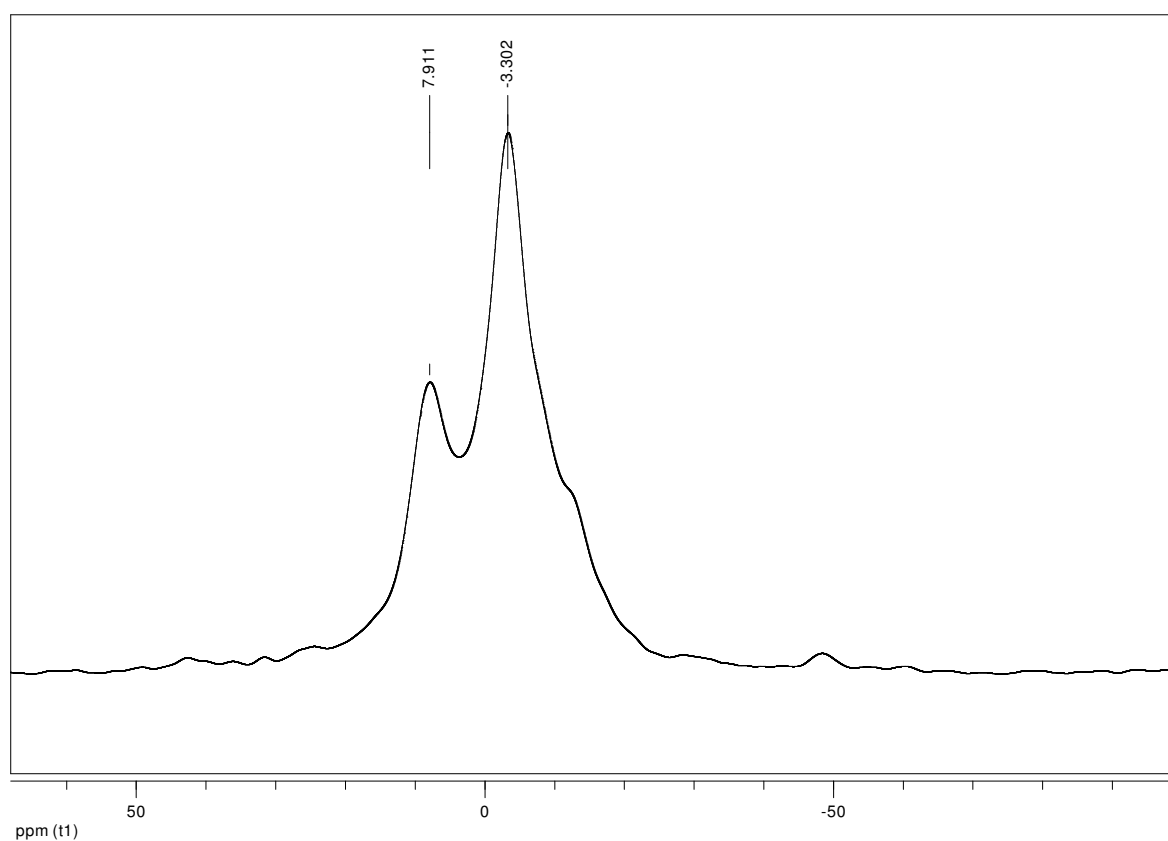
Abbildung 4-37:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)cyclo-et}_2(\text{o-xylol})_2\text{P}_4$ .

#### 4.5.4 Kupfer(I)(cyclo-et<sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>)-Komplex ( $\text{Cu(I)cyclo-et}_2(\text{o-xylol})_2\text{P}_4$ )

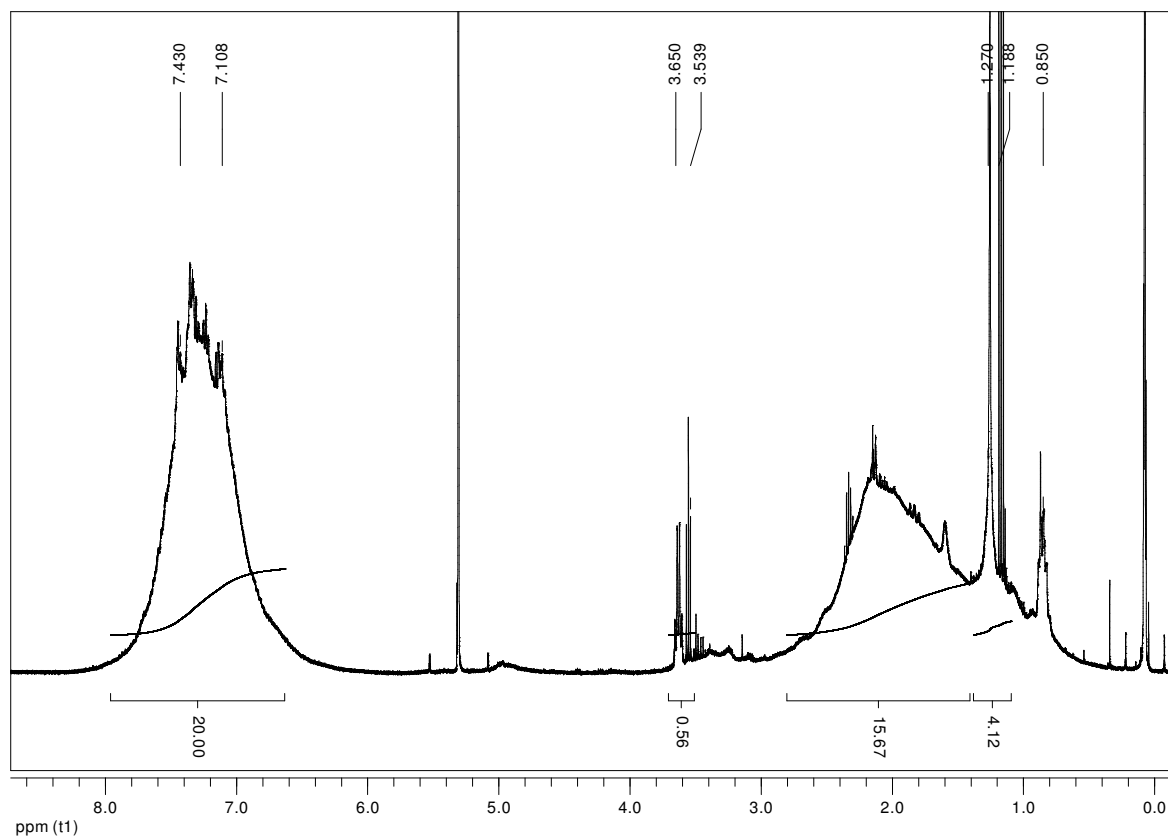


Aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des mit 1,3-Dibrompropan zyklisierten Komplexes lässt sich Folgendes feststellen. Im Gegensatz zu dem  $\text{Cu(I)cyclo-et}_2(\text{o-xylol})_2\text{P}_4$ -Komplex sind hier um 0 ppm zwei Signale bei 7.9 und -3.3 ppm mit einer Schulter bei -13 ppm zu erkennen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum befindet sich ein sehr breites Signal von 0.8 bis 2.6 ppm, welches im Vergleich mit dem mppe-Komplex und dem mit *o*-Xylol zyklisierten Komplex den Protonen der Ethylen-Brücke zugeordnet werden kann.

## Darstellung der Ergebnisse



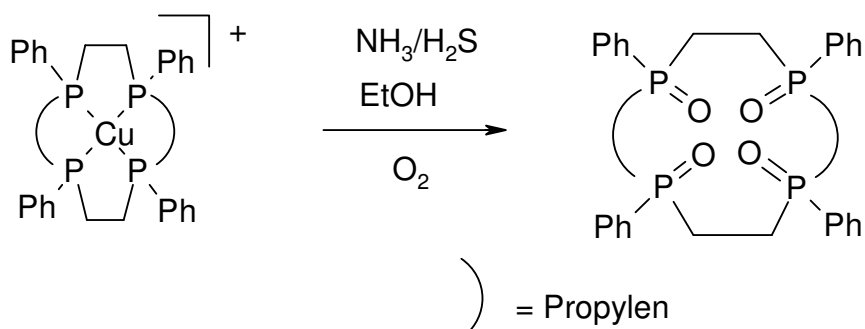
**Abbildung 4-38:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan Kupfer(I)Tiflat-Komplex Schulter bei -13.



**Abbildung 4-39:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan Kupfer(I)Tiflat-Komplex.

#### 4.5.5 Demetallierung des Kupfer-Komplexes

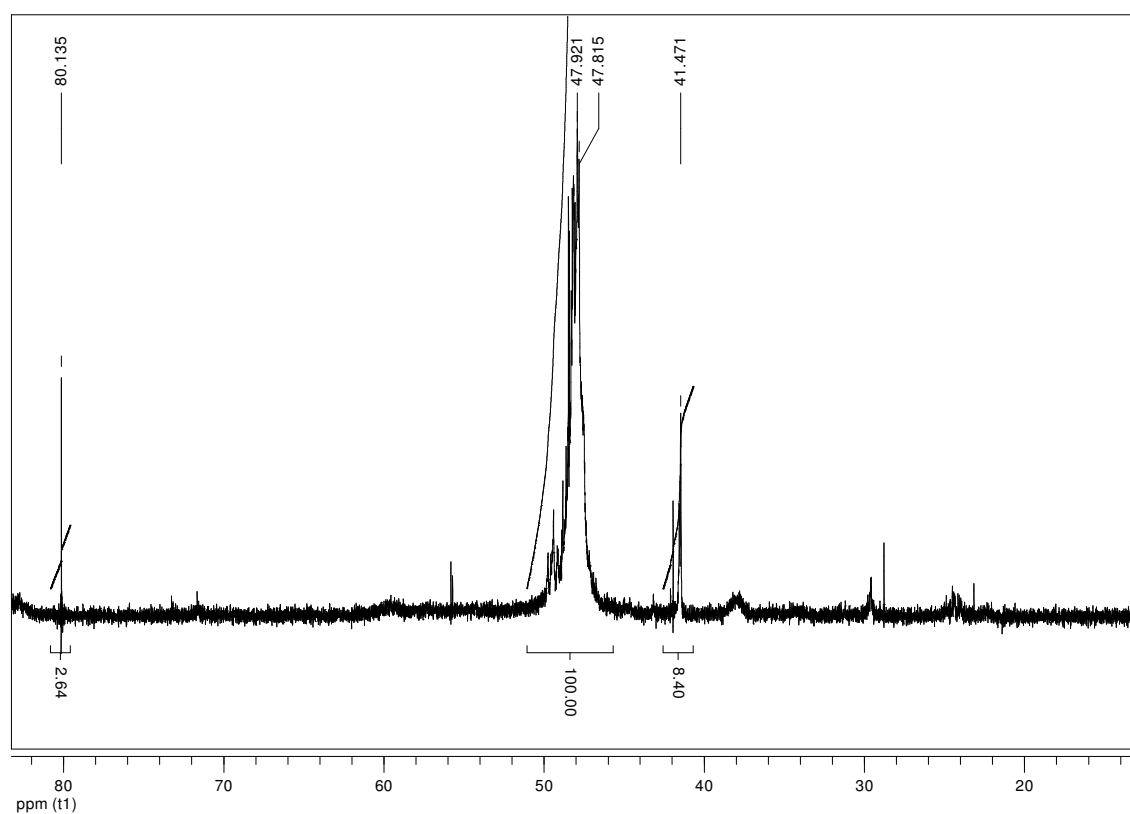
Um das Kupfer aus dem Komplex zu entfernen sind verschiedene Möglichkeiten vorstellbar. Entsprechend dem Vorgehen von *Stelzer et al.*<sup>73</sup> könnte durch Bildung eines Cyano-Komplexes das Zentralion entfernt werden. Alternativ könnte durch eine Behandlung mit gasförmigem Hydrosulfid Kupfersulfid ausgefällt werden. Begleitet und unterstützt sollte dieser Prozess durch eine Oxidation des Phosphins zum Tetraphosphinoxid.



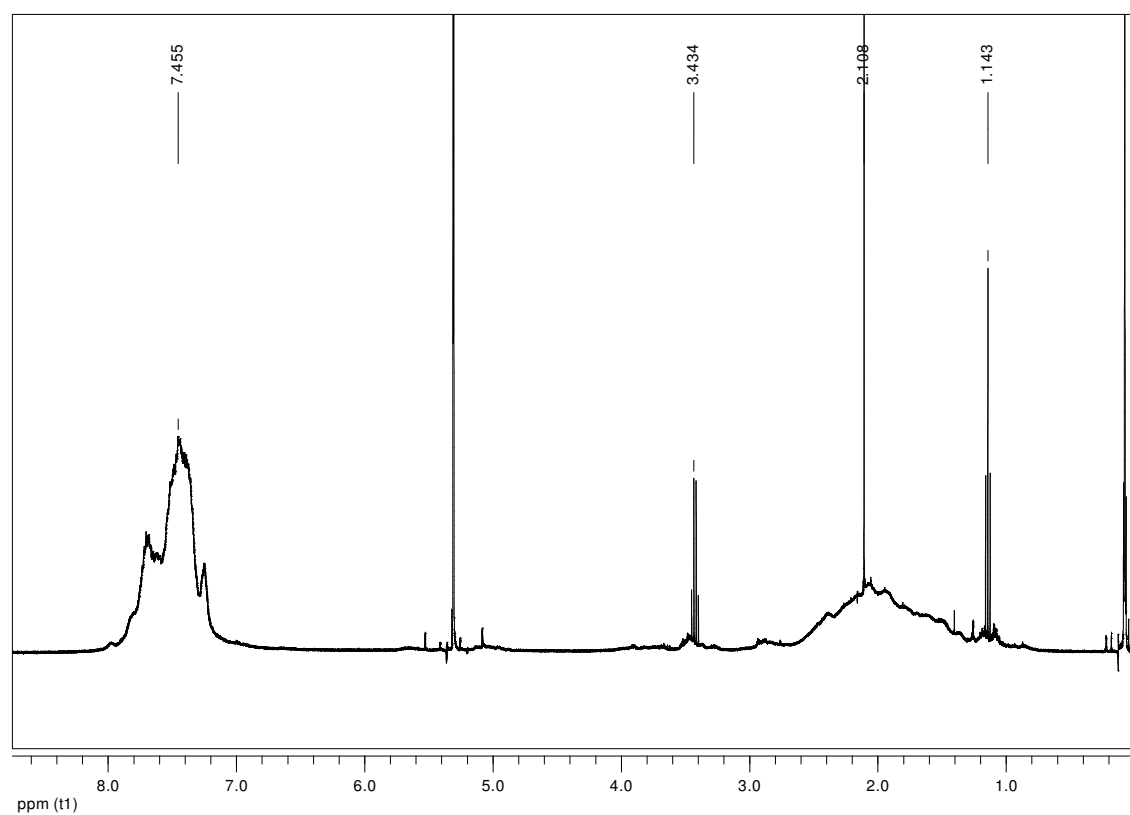
Um das Hydrosulfid besser in Lösung zu bekommen und das Gleichgewicht auf die Seite des Sulfides zu verschieben wurde die ethanolische Lösung mit gasförmigem Ammoniak basisch gemacht. Dabei bildeten sich Ammoniumpolysulfide, an denen der Ligand anscheinend adsorbiert wurde, wodurch eine Abtrennung mit Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, Diethylether oder Ethanol nur in einem sehr geringen Umfang möglich war. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums war jedoch möglich.

Für den Cu(I)(cyclo- $\text{et}_2\text{pr}_2\text{P}_4$ )-Komplexe ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das erwartete Multipllett bei 47 ppm zu erkennen. Es sind aber auch verschiedene Nebenprodukte enthalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erstrecken sich die breiten Signale über einen Bereich von 0.8 bis 3.6 ppm.

## Darstellung der Ergebnisse



**Abbildung 4-40:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraoxid.



**Abbildung 4-41:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,4,8,11-Tetraphenyl-1,4,8,11-tetraphosphacyclotetradecan-1,4,8,11-tetraoxid.



## Darstellung der Ergebnisse

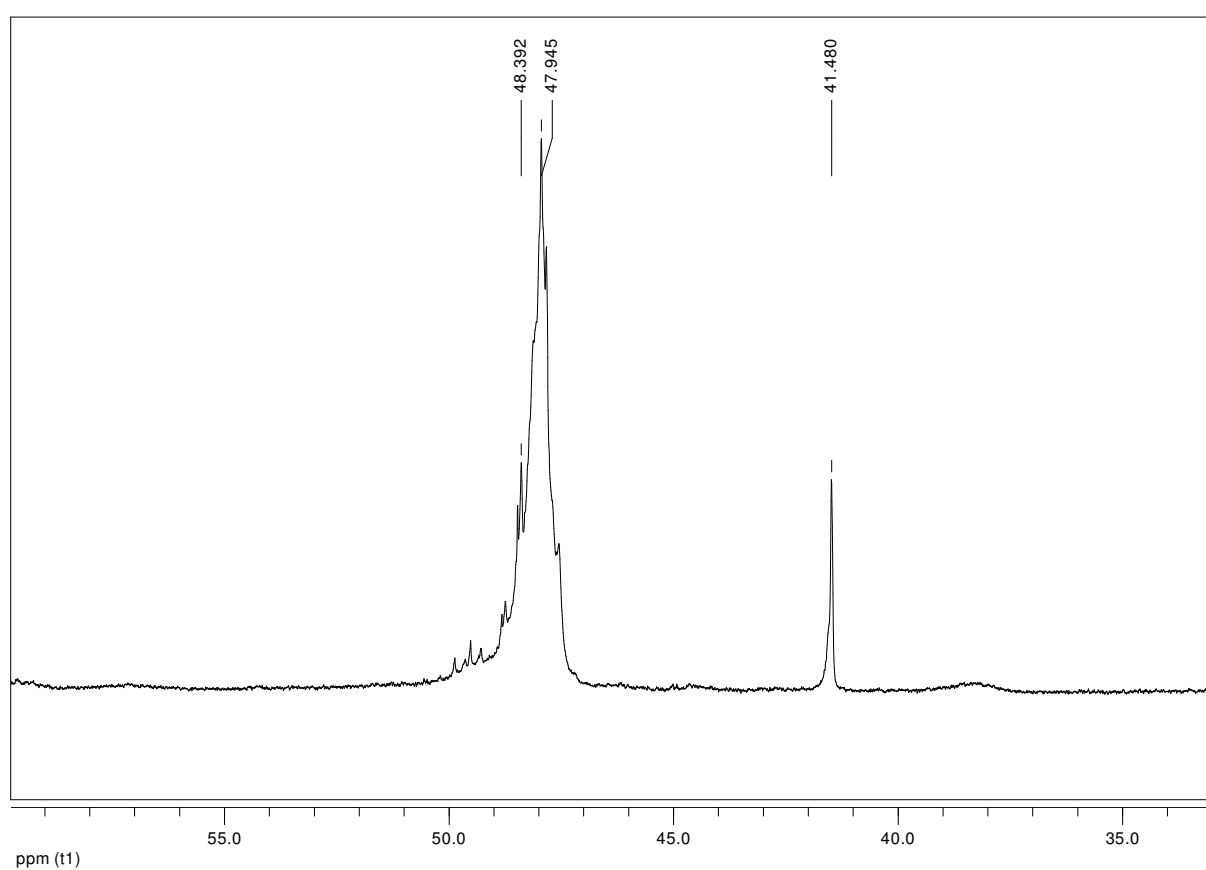


Abbildung 4-42:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)cyclo-et}_2(o\text{-xylol})_2\text{P}_4$ .

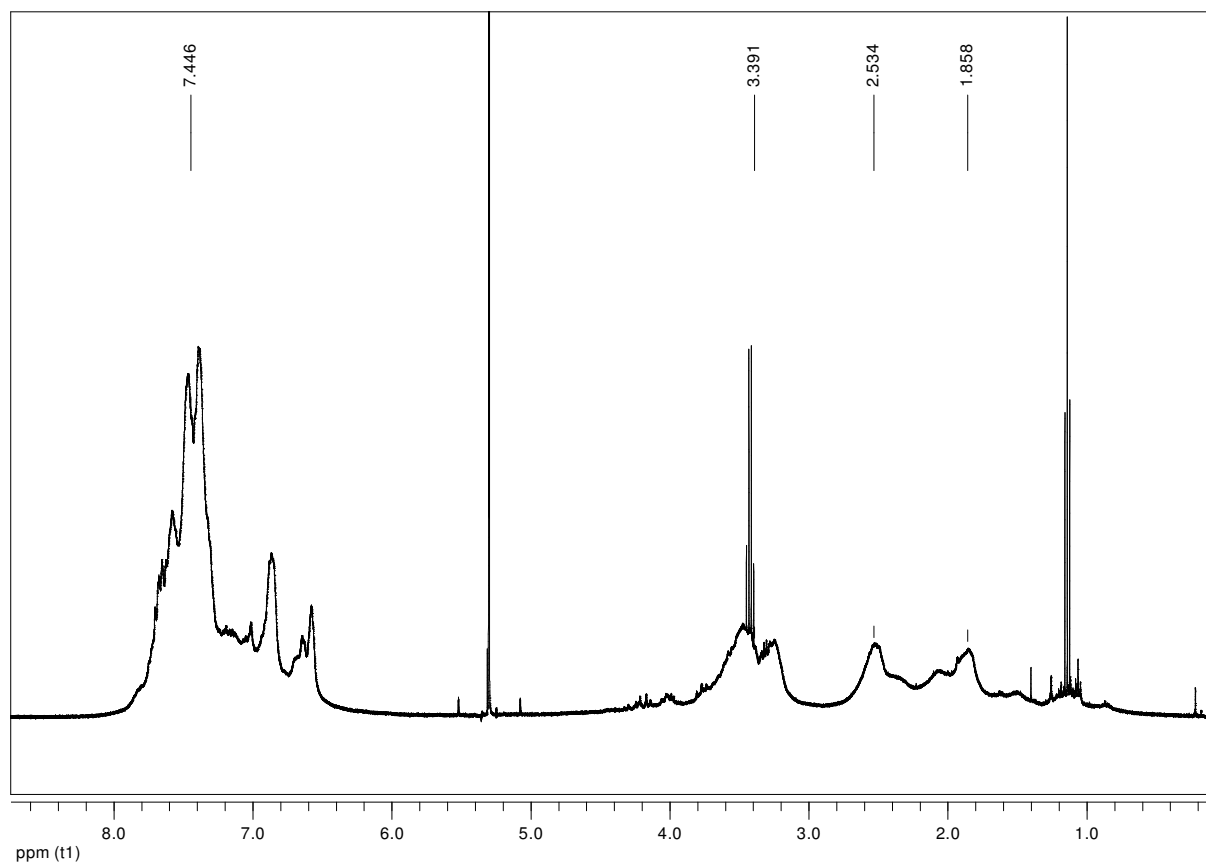
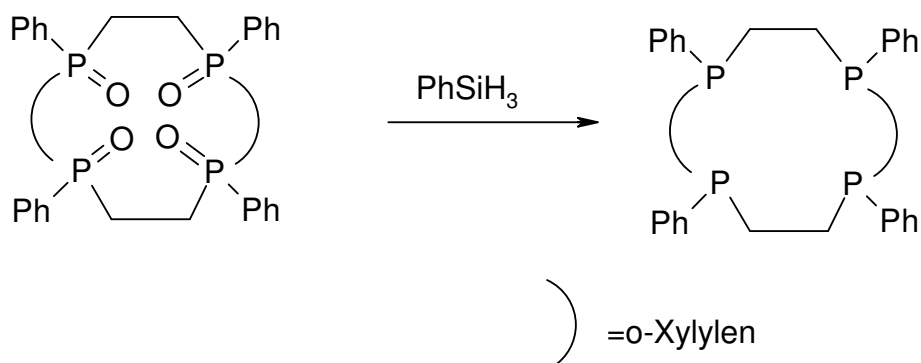


Abbildung 4-43:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)cyclo-et}_2(o\text{-xylol})_2\text{P}_4$ .

#### 4.5.6 Reduktion des Phosphinoxids

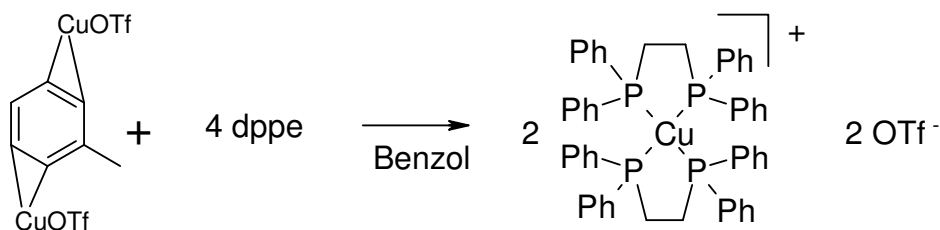
Um wieder zum Phosphin-Ligand zu gelangen, sollte in reinem Phenylsilan eine Reduktion durchgeführt werden.



Die Reaktion ergab jedoch nach mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluss das Edukt.

#### 4.5.7 Kupfer(dppe)<sub>2</sub>-Komplex

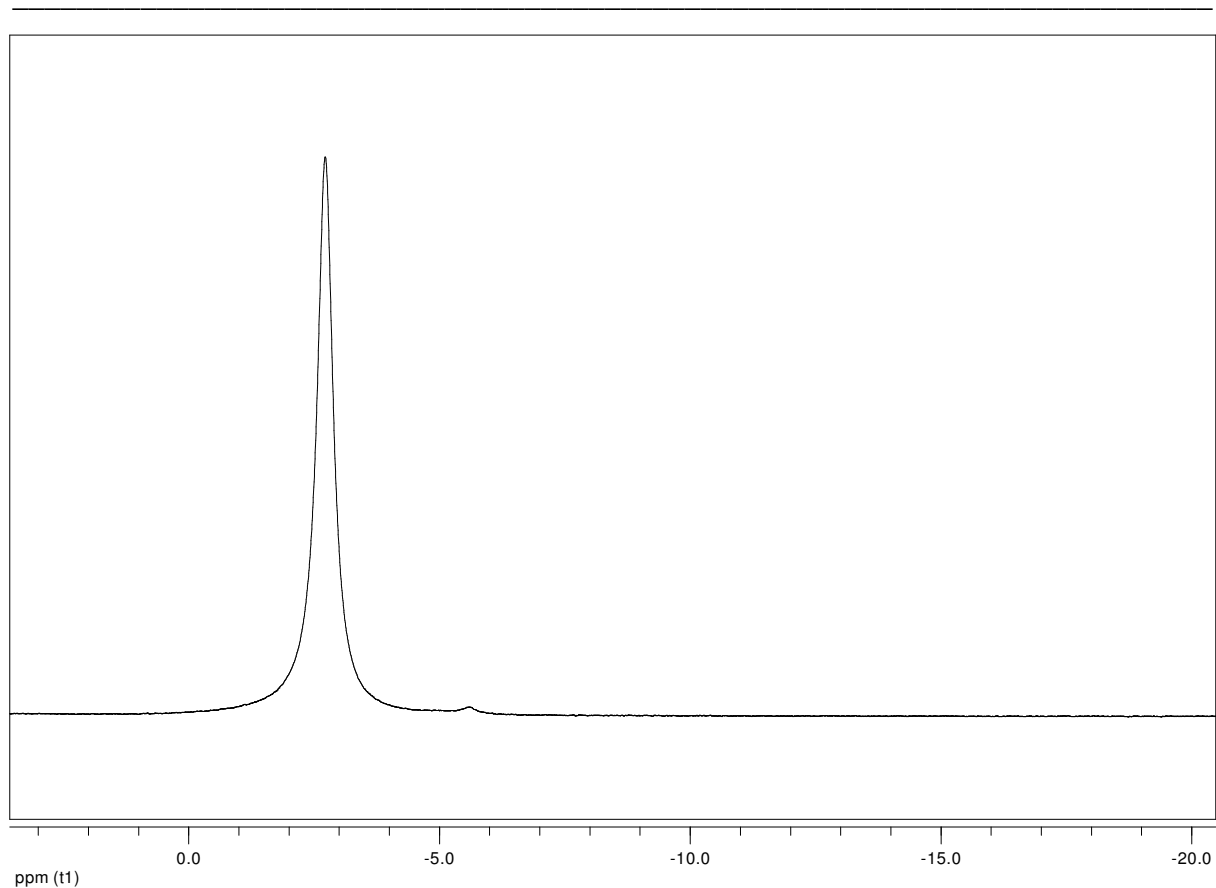
Da die Demetallierung mittels H<sub>2</sub>S nicht in ausreichenden Mengen erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurden Cu(I)dppe-Komplexe hergestellt, um mit Ihnen weitere Vorversuche durchzuführen.



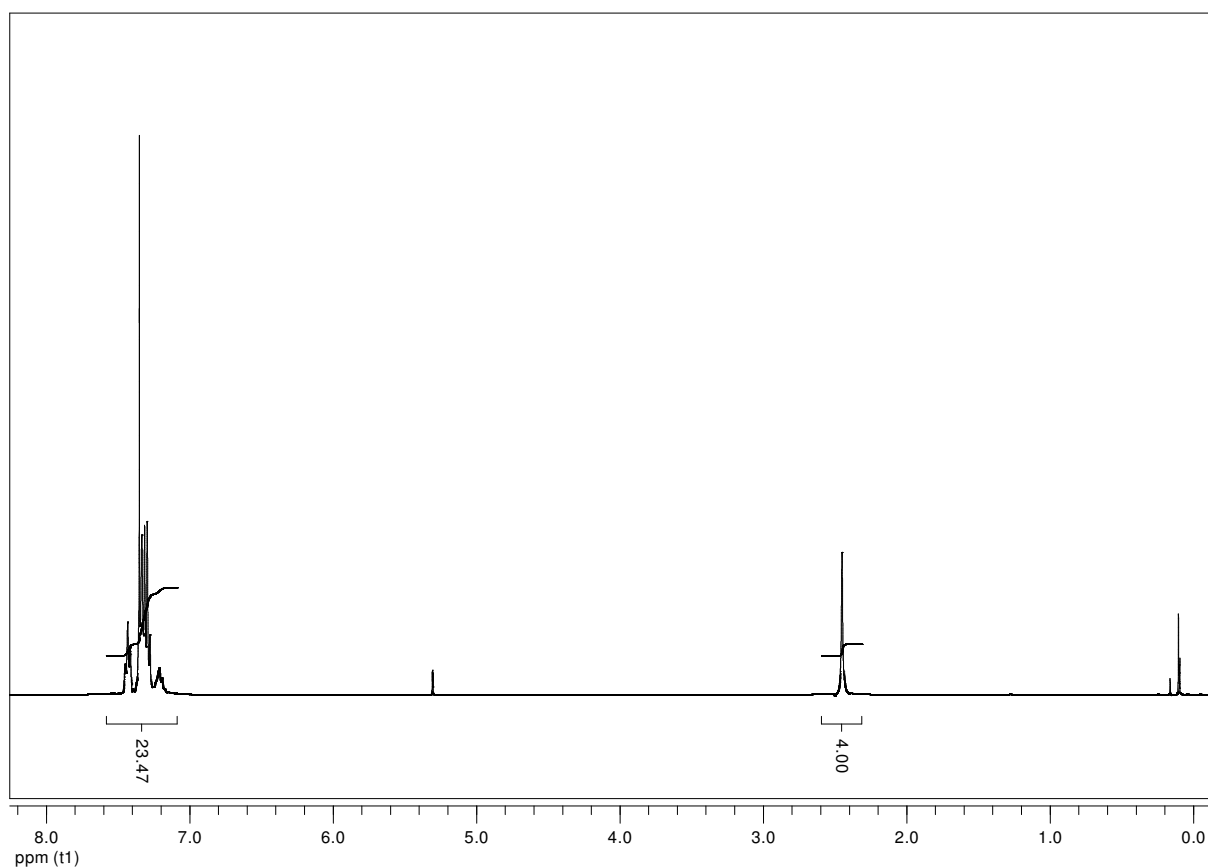
Es wurde der Cu(dppe)<sub>2</sub>-Triflato-Komplex dargestellt und untersucht.

Wie aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu erkennen ist, entsteht ein Phosphorsignal als breites Singulett bei 2.5 ppm (Abbildung 4-44). Das Protonenspektrum zeigt in Bezug auf die Lage und die Integrale des Spektrums eine sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Auch die Elementaranalyse stimmt mit den theoretischen Werten sehr gut überein. In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man deutlich ein Singulett bei 2.43 ppm für die Protonen der Ethylen-Gruppe und bei 7.38 ppm für die Protonen des aromatischen Ringes (Abbildung 4-45).

## Darstellung der Ergebnisse

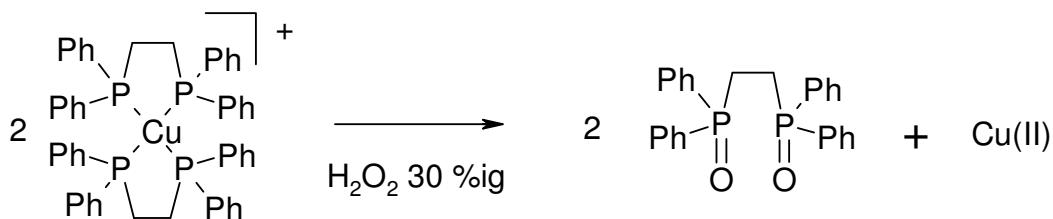


**Abbildung 4-44:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)(dppe)}_2$ .

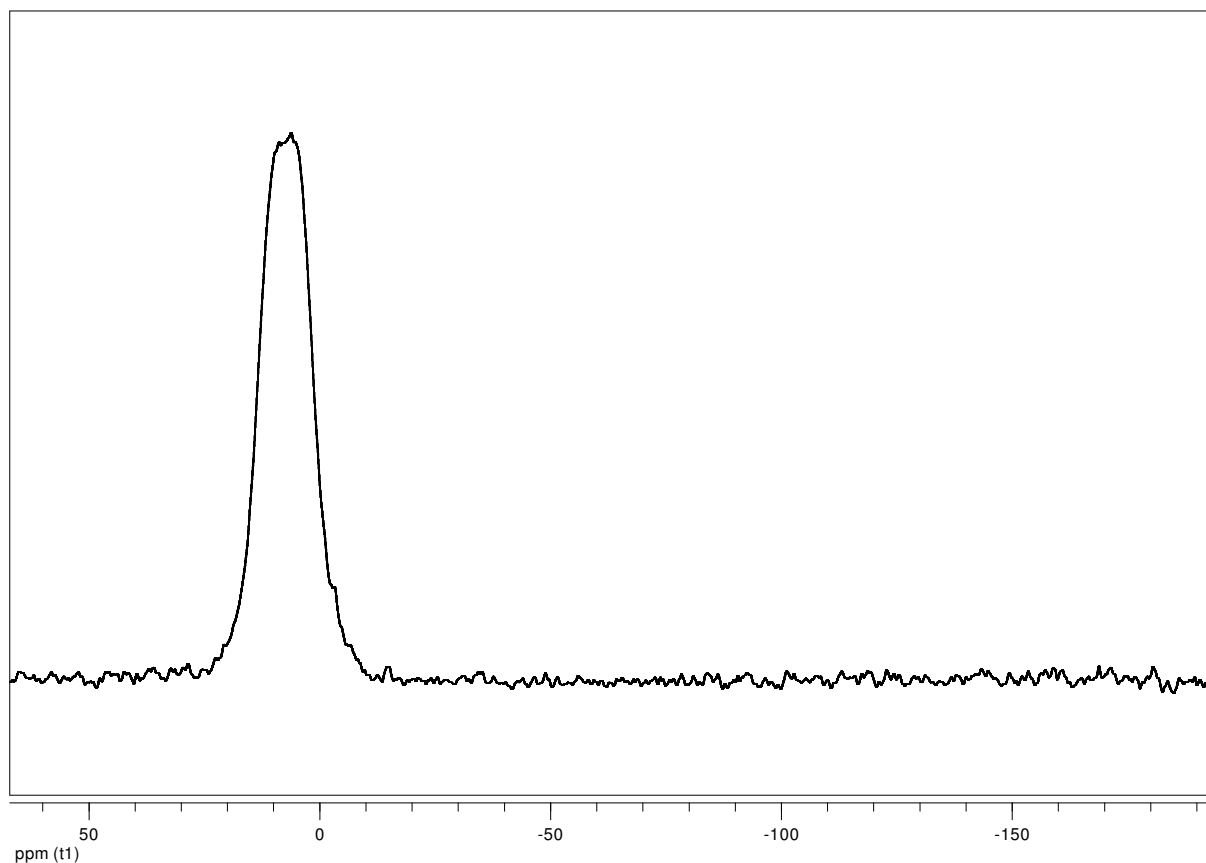


**Abbildung 4-45:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)(dppe)}_2$ .

## 4.5.8 Oxidation des koordinierten 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethans



Nach der Oxidation in einem Zweiphasensystem aus Dichlormethan und 30 %iger  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildete sich das weiße 1,2-Bis(diphenylphosphin)1,2dioxid (**dppeoxid**). Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist dieses Produkt eindeutig zuzuordnen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ebenfalls wie erwartet ein Singulett bei 8 ppm zu erkennen, welches allerdings sehr breit ist (Abbildung 4-46). Ebenso wie der Kupfer-Komplex ergibt auch der oxidierte Ligand im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die erwarteten Signale (Abbildung 4-47). Da die Elementaranalyse eine gute Übereinstimmung ergibt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Demetallierung mit gleichzeitiger Oxidation stattfinden kann, ohne den Ligand unter diesen extremen Bedingungen zu zerstören.

Abbildung 4-46:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von dppeoxid .

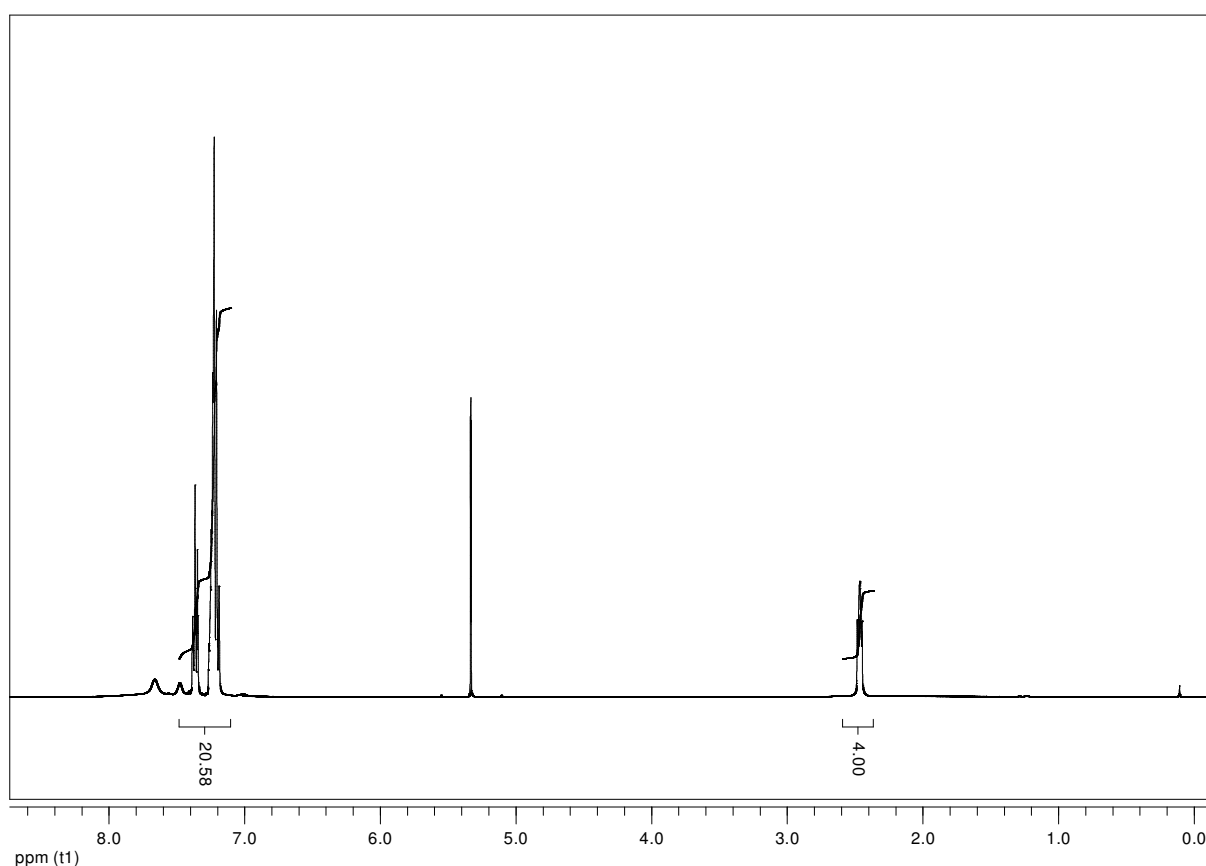
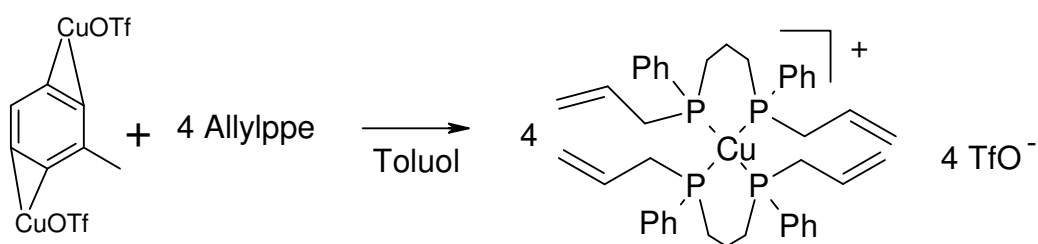


Abbildung 4-47:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von dppedioxid.

#### 4.5.9 Kupfer(allylppp) $_2$ -Komplexe

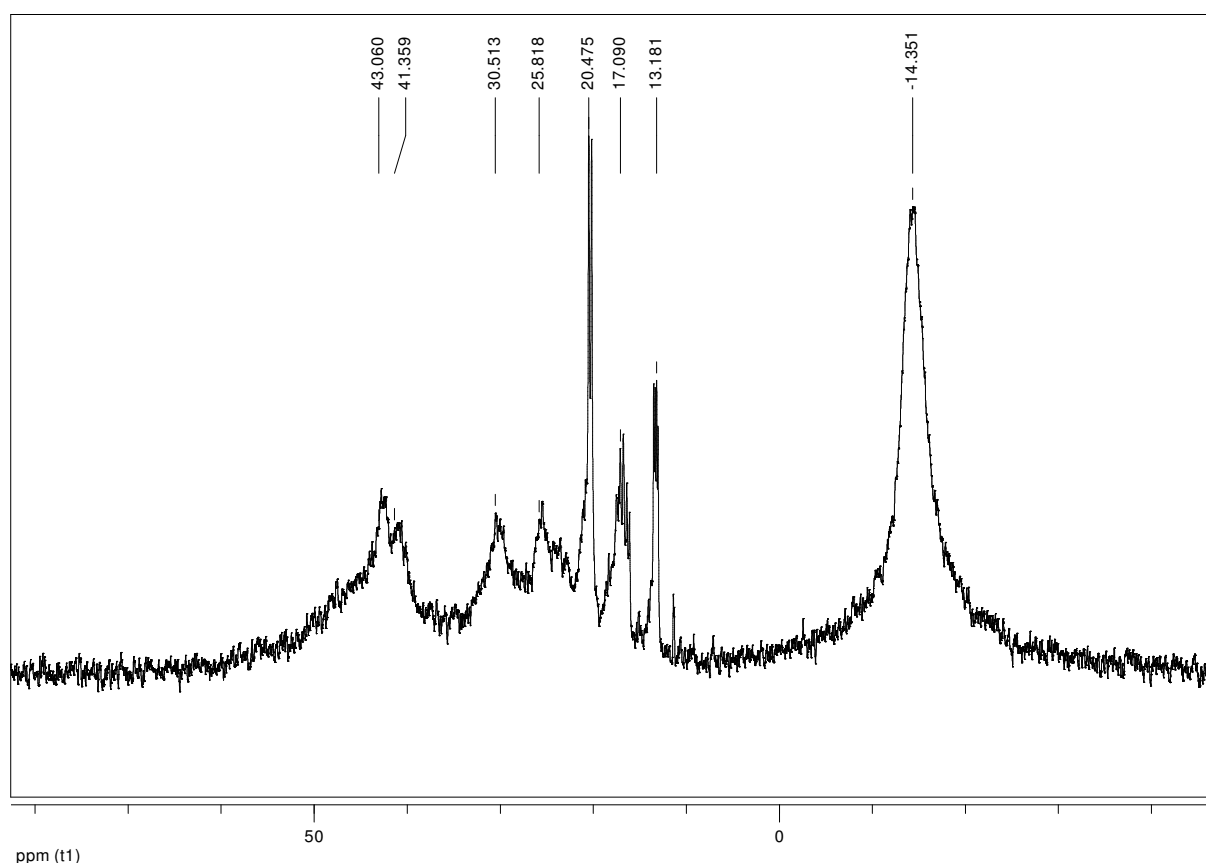


Bei der Reaktion von Allylppp mit dem Kupfer(I)triflatosemitoluol-Komplex ergab sich ein Gemisch verschiedener Komplexe. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ein breites Hauptsignal bei -14 ppm zu erkennen (Abbildung 4-48). Dieses Signal könnte im Vergleich mit anderen Kupfer-Phosphin-Komplexen durchaus dem gewünschten Komplex entsprechen. Der  $\text{Cu}(\text{mppe})_2$ -Komplex liegt bei -30 ppm und der  $\text{Cu}(\text{dppe})_2$ -Komplex führt zu einer Verschiebung von -2.7 ppm in Bezug zum Phosphorsäure-

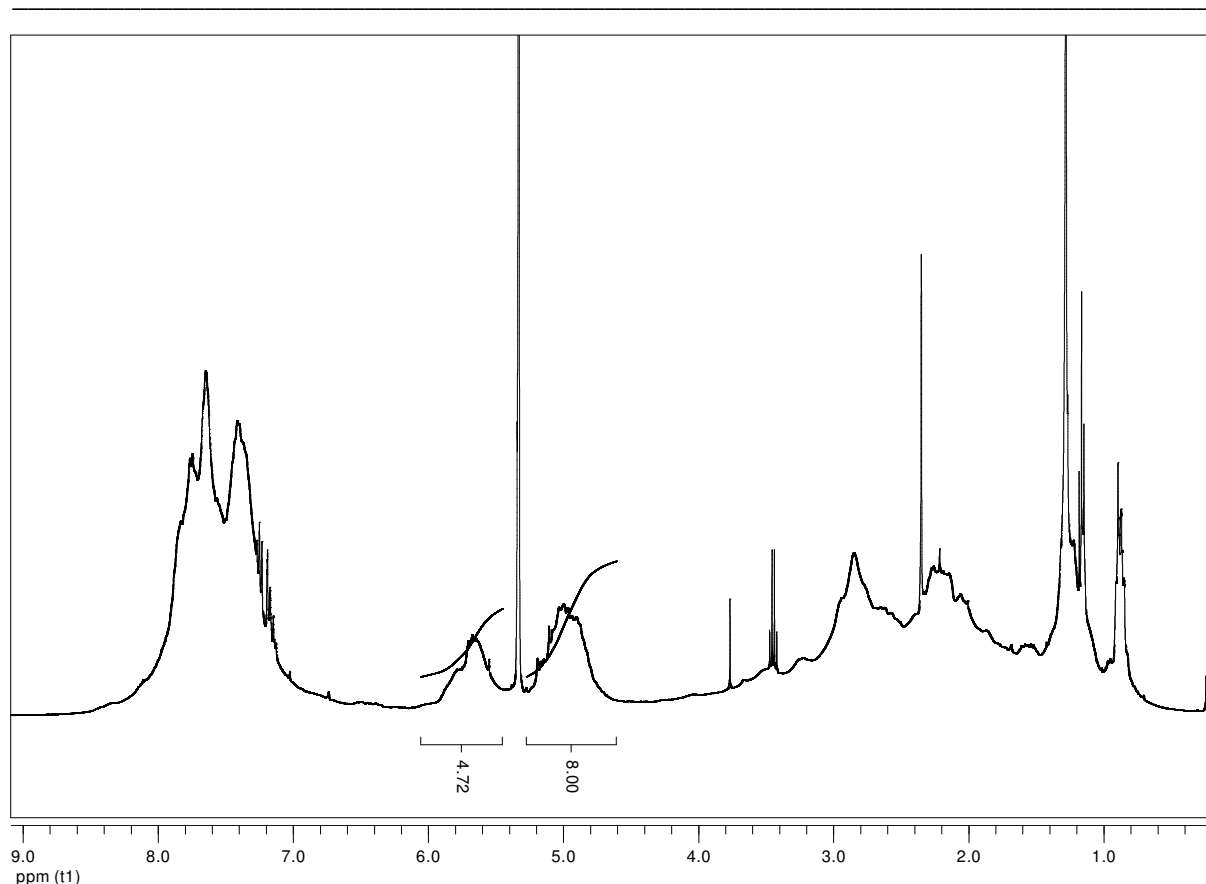
Standard. Bei den Signalgruppen zwischen 13 und 45 ppm kann es sich um Oxidationsprodukte des Phosphins handeln.

Im Protonen-Spektrum lässt sich wiederum gut erkennen, dass die Alken-Gruppen eine Verschiebung von 5.0 und 5.3 ppm besitzen und auch Intensitäten im erwarteten Verhältnis von ca. 4:8 aufweisen (Abbildung 4-49).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt zusätzlich, dass es sich bei dem Komplex um ein definiertes Produkt handelt. Insbesondere das Signal bei 30 ppm deutet auf die verbrückenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen hin, und ein kleines Signal bei 36 ppm könnte die Resonanz der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen Phosphor und Doppelbindung der Allyl-Funktion des Phosphins sein. Bei 120 ppm ist ein breites Signal, aus welchem im DEPT-Spektrum als ein besser aufgelöstes Signal zu erkennen ist. Diese Verschiebungslage entspricht den Kohlenstoffkernen der Alken-Gruppe, an der zwei Protonen gebunden sind. Die Alkengruppen mit einem gebundenen Proton ist bei 120 ppm hingegen nicht gut zu erkennen.



**Abbildung 4-48:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)(allylppe)}_2\text{Triflat}$ .



**Abbildung 4-49:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cu(I)}(\text{allylpe})_2\text{Triflat}$ .**

#### 4.5.10 Zusammenfassung der Ergebnisse der Kupfer-Komplexe

Der Kupfertriflat 2:1 Toluol-Komplex ist eine sehr geeignete Vorstufe zur Darstellung von  $\text{Cu(I)}$ -Komplexen. Der mppe-Komplex bildet sich quantitativ und die Zyklisierungen funktionieren ebenfalls sehr gut. Ein deutlicher Nachteil ist die schlechte Auswertbarkeit der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und die daraus folgende unmögliche Vergleichbarkeit der Komplexe mit anderen Komplexen (z.B. Eisen-Phosphin-Komplexen). Sowohl die Zyklisierungen mit Alkyl-, als auch die mit *o*-Xylol-Gruppen wurden durchgeführt. Die Demetallierung des Komplexes hat sich allerdings als ein sehr schwieriger Reaktionsschritt herausgestellt. Der Versuch das Kupfer mittels  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung aus dem Komplex zu lösen führte in der ammoniakalischen Etanol-Lösung zu einem voluminösen Feststoff, an den der freie Ligand adsorbiert ist bzw. bei sämtlichen Versuchen der Ausfällung des Liganden mit ausfällt. Eine noch offene Frage ist außerdem, ob sich unter den Bedingungen tatsächlich der Tetraoxo-Phosphin-Ligand bildet, oder ob es nicht eher



wahrscheinlich ist, dass sich durch die Bildung von Ammoniumpolysulfiden und auch freien Schwefel nicht der Tetrathio-Phosphin-Ligand bilden könnte. Das lässt sich auch aus den NMR-Spektren nicht abschließend ausschließen. Die Elementaranalysen würden aufgrund des hohen Schwefelanteils eher auf das Tetrathiophosphin schließen lassen.

Weitere Demetallierungsversuche mit Hilfe des dppe-Komplexes waren als Vorversuche für die Entfernung des Kupfers aus dem zyklischen Ligand erfolgreich. Hierbei wurde  $\text{Cu(I)(dppe)}_2$  mit 30%igem Wasserstoffperoxid in einem zweiphasen System oxidiert und charakterisiert. Die Übertragung dieser Methode auf die Kupfer-Komplexe mit zyklischen Phosphin-Liganden führte allerdings nicht zu den erwünschten Ergebnissen.

#### **4.6 *Eisenthiocyanato-Komplexe***

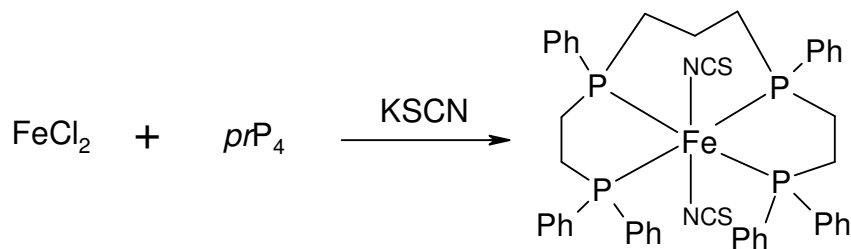
Zur Charakterisierung von Liganden und deren verschiedener Isomere und weiterhin zur Untersuchung von Phosphin-Komplexen eignet sich Eisen(II) als Zentralion, weil es im NMR-Spektrum sehr scharfe Signale ergibt. Bei linearen, tetradentaten Liganden sind zwei chirale Phosphine zu analysieren und jeweils die *cis*- und *trans*-Komplexe.

Bei zyklischen, tetradentaten Phosphin-Komplexen vergrößert sich die Anzahl der chiralen Phosphine auf vier und entsprechend die möglichen Diastereomere. Auch hier sind *cis*- und *trans*-Komplexe zu erwarten.

Zusätzlich wurden auch Eisen-Komplexe mit allylppp dargestellt und untersucht.

Da es sich hier in allen Fällen um Thiocyanato-Komplexe handelt, lassen sich auch aus den IR- und Raman-Spektren Aussagen über die Bindungs- und Koordinationsverhältnisse der jeweiligen Liganden treffen.

#### 4.6.1 Eisen(NCS)<sub>2</sub>*prP*<sub>4</sub>



In den aufgezeigten NMR-Spektren erkennt man eine Vielzahl von Signalen, die alle einem bestimmten  $\text{FeprP}_4$ -Komplex zugeordnet werden. Durch die große Anzahl von Komplexen ergeben sich im Gegensatz dazu im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Protonen der verbrückenden Alkyl-Einheiten verschiedene breite Multipletts.

Die IR- und Raman-Spektren der verschiedenen *cis*- und *trans*-Komplexe zeigen für die *cis*-Komplexe deutliche Verschiebung der symmetrischen bzw. antisymmetrischen  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung. Eine Gegenüberstellung auch in Bezug auf andere dargestellte Komplexe sind in (Tabelle 5) am Ende des Kapitels zusammengefasst.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des so genannten primären Reaktionsproduktes von  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{KSCN}$  und  $\text{prP}_4$  zeigt die Gegenwart mehrerer verschiedener Komplexe an, die jeweils zwei Multipletts als Signale verursachen. Als Nebenprodukt konnte der *cis*- $\alpha$ - $[\text{Fe}(\text{II})(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$ -Komplex mit Hilfe seines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums identifiziert werden (Abbildung 4-50).<sup>55</sup> Durch Integration ließ sich das Verhältnis von gebildetem *cis*- zu *trans*-Produkt als 3:1 bestimmen. Die zeitabhängige Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren einer Lösung des reinen *cis*- $\alpha$ -Komplexes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt eine Umwandlung des *cis*- $\alpha$ -Komplexes in den *trans*-Komplex bis zu einem Gleichgewichtsverhältnis von 2.5:1.<sup>54</sup>

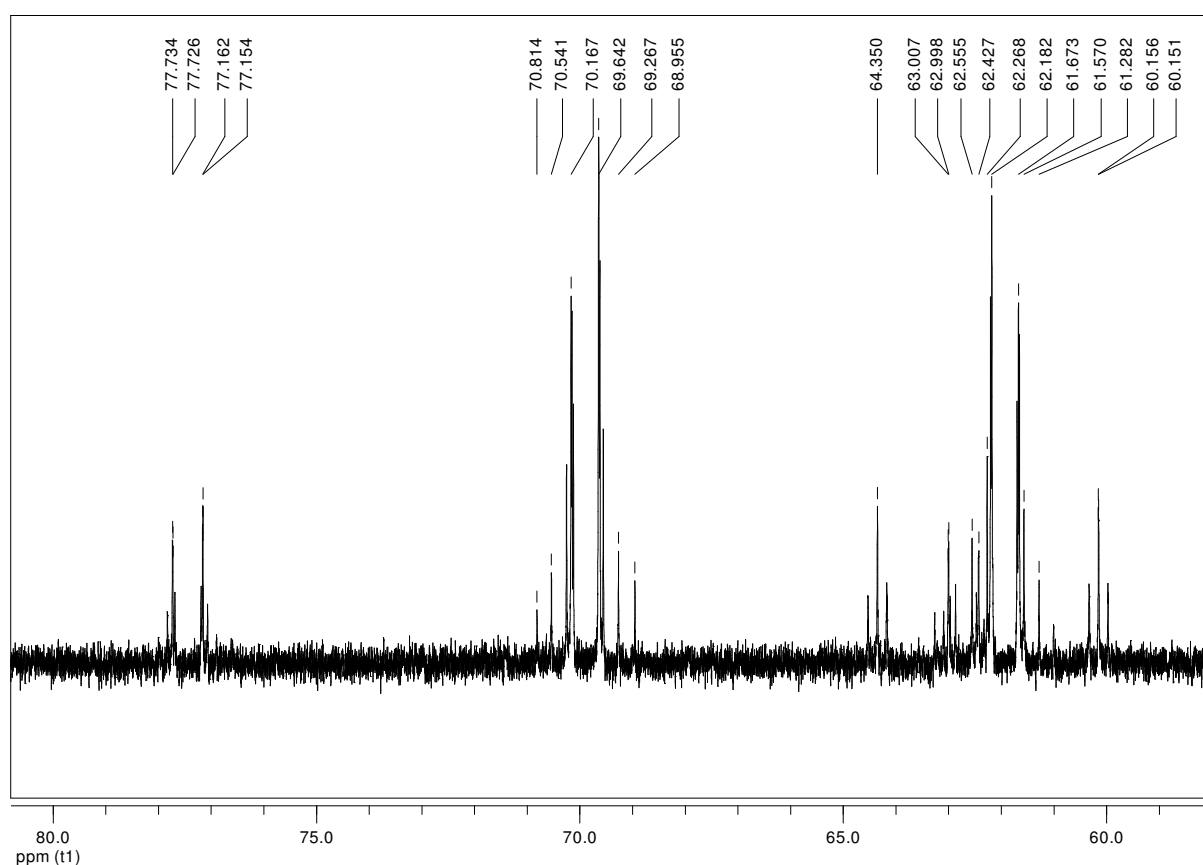
Ähnlich dem Spektrum des freien  $\text{prP}_4$  handelt es sich um ein vier-Spin-AA'XX'-Kopplungssystem. Es zeigt zwei Gruppen von Signalen, bei denen es sich jeweils um Multipletts handelt. Die Schwerpunkte der Multipletts liegen bei 77.5 und 62.6 ppm. Die Signalgruppe bei 62.6 ppm entspricht den Spins der asymmetrischen Phosphinen, während das Multiplett bei 77.5 ppm von den terminalen Phosphinen verursacht wird.

Das IR-Spektrum von *trans*- $[\text{Fe}(\text{II})(\text{NCS})_2(\text{rac-prP}_4)]$  zeigt Banden, die dem antisymmetrischen  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Stretch bei  $2099\text{ cm}^{-1}$  und dem antisymmetrischen

$\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Stretch bei  $818 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet wurden. Das Signal der  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Streckschwingung schiebt durch die Isotopensubstitution um  $28 \text{ cm}^{-1}$  nach  $2071 \text{ cm}^{-1}$ , der  $\nu_{\text{as}}(\text{CS})$ -Stretch verschiebt um  $9 \text{ cm}^{-1}$  nach  $807 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>54</sup>

Der  $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ -Stretch wurde bei  $2105 \text{ cm}^{-1}$  gefunden und verschiebt bei Isotopensubstitution um  $30 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>54</sup> Der  $\nu_{\text{s}}(\text{CS})$ -Stretch wurde bei  $819 \text{ cm}^{-1}$  in der  $^{14}\text{N}$ -Verbindung und  $806 \text{ cm}^{-1}$  im  $^{15}\text{N}$ -Komplex beobachtet.<sup>54</sup>

Als deutlichster Unterschied zwischen den IR-Spektren des *cis*-Komplexes und *trans*-Komplexes ergibt sich eine Aufspaltung des  $\nu(\text{CN})$ -Stretches in zwei Signale bei  $2112$  und  $2105 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2099$  und  $2105 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4-52 und Abbildung 4-53).



**Abbildung 4-50:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe}(\text{II})(\text{NCS})_2\text{prP}_4$ .

## Darstellung der Ergebnisse

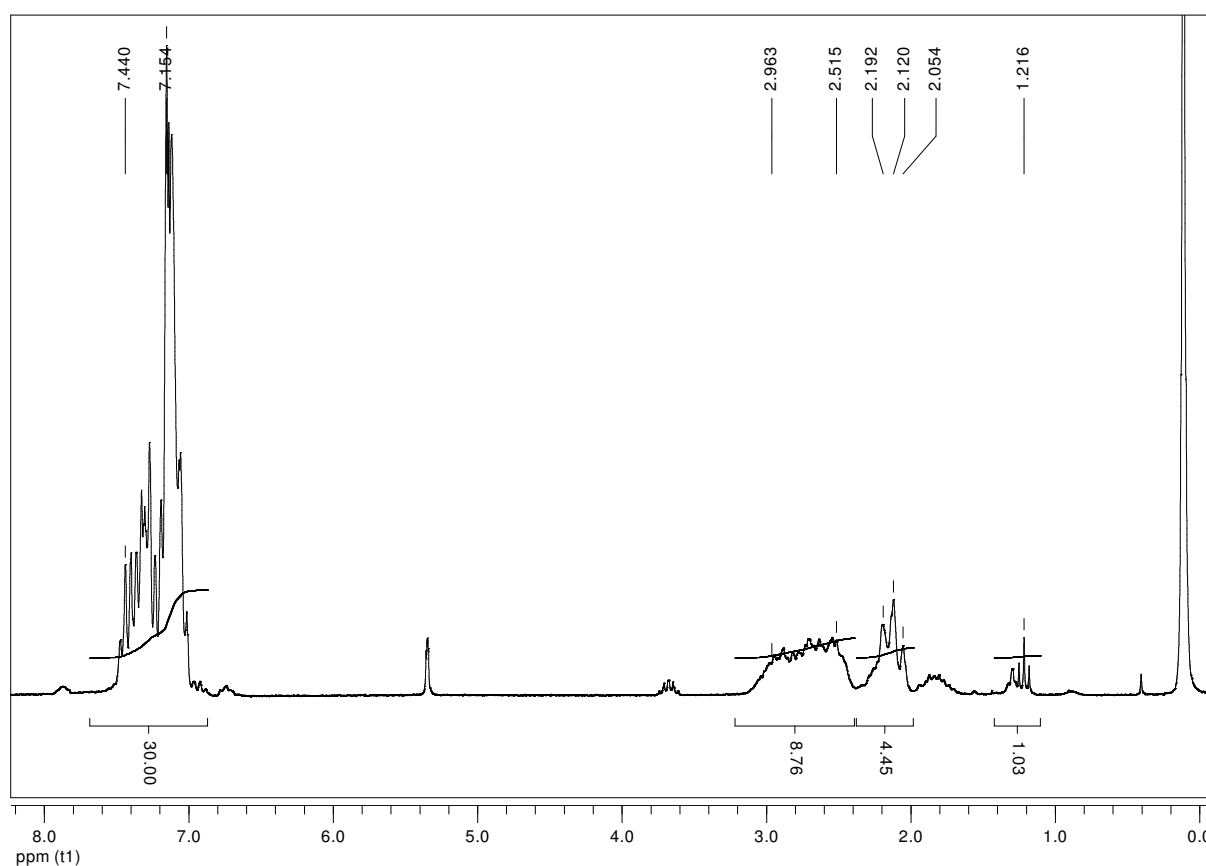


Abbildung 4-51: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{prP}_4$ .

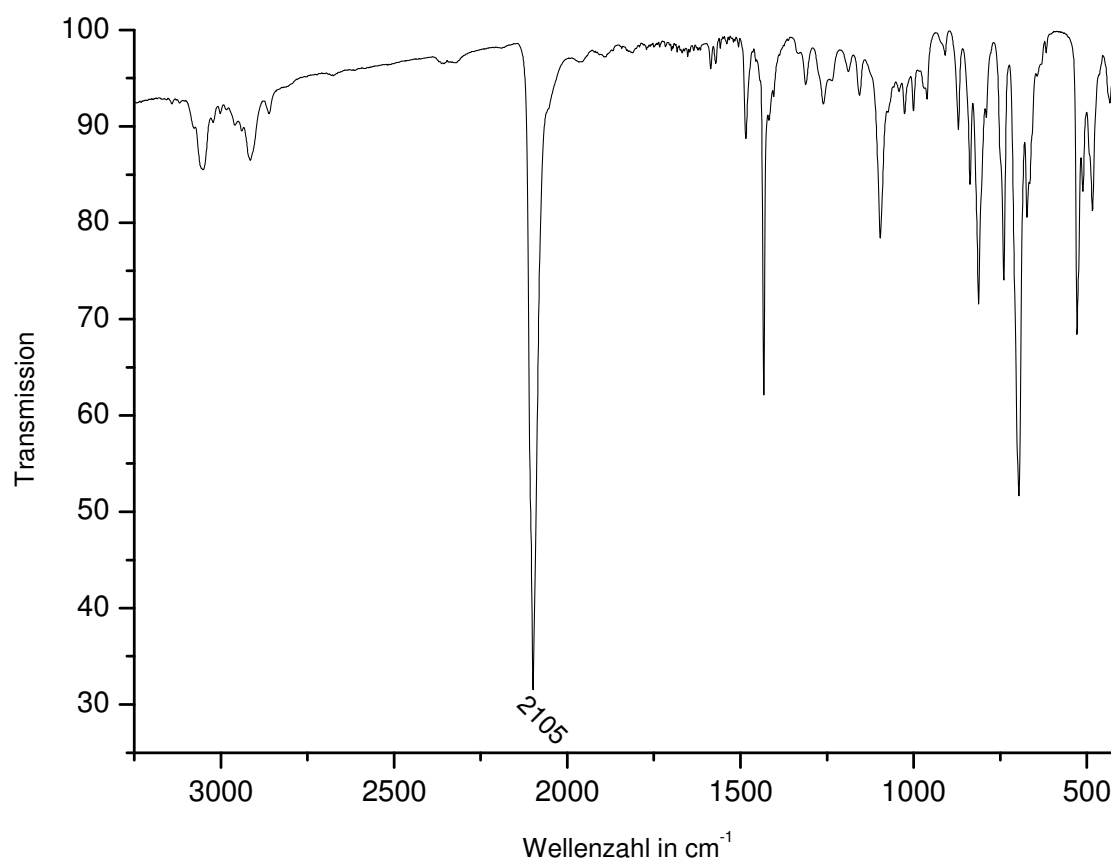


Abbildung 4-52: IR-Spektrum von  $\text{cis-}\alpha\text{-Fe(II)(NCS)}_2\text{prP}_4$ .

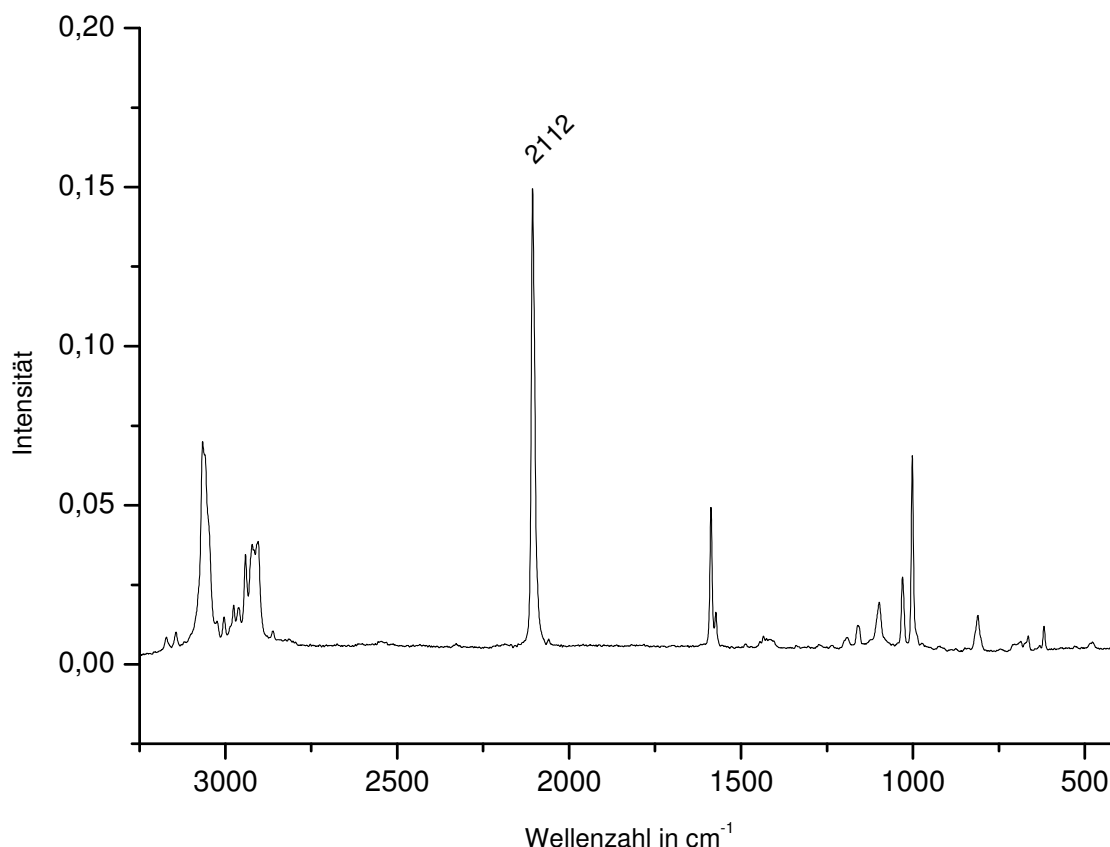


Abbildung 4-53: Raman-Spektrum von *cis*- $\alpha$ -Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>*pr*P<sub>4</sub>.

#### 4.6.2 Eisen(NCS)<sub>2</sub>-Komplexe mit zyklischen Phosphin-Liganden

Entsprechend zu den Verfahren zur Bildung von zyklischen P<sub>4</sub>-Liganden an Kupfer-Komplexen, wurde versucht mit Hilfe von mppe und  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkan-Verbindungen, verschiedene Synthesen mit dem Ziel der Zyklisierung an Eisen durchzuführen.

##### 4.6.2.1 Eisen(NCS)<sub>2</sub>(mppe)<sub>2</sub>

Es wurde zunächst der Fe(mppe)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>-Komplex hergestellt, der ausgehend vom FeCl<sub>2</sub> durch eine Templatreaktion dargestellt wurde. Da in den NMR-Spektren jedoch deutlich verbreiterte Signale bei 68 ppm zu erkennen waren, wurde vermutet, dass in FeCl<sub>2</sub> z.B. Fe(III) enthalten sein könnte. Obwohl dieses Problem bei der Synthese des Fe*pr*P<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub> nicht auftauchte, wurde versucht ein anderes Eisensalz zu verwenden. Der verwendete FeCl<sub>2</sub>(thf)<sub>3</sub>-Komplex wurde durch Soxhlet-Synthese hergestellt und dadurch von Fe(III)-Bestandteilen befreit. Mit diesem Komplex waren

die Ergebnisse der NMR-Spektren und der Elementaranalyse allerdings deutlich schlechter. Daher wurden die Reaktionen weiterhin mit  $\text{FeCl}_2$  durchgeführt und eine Reinigung durch Umkristallisation durchgeführt.

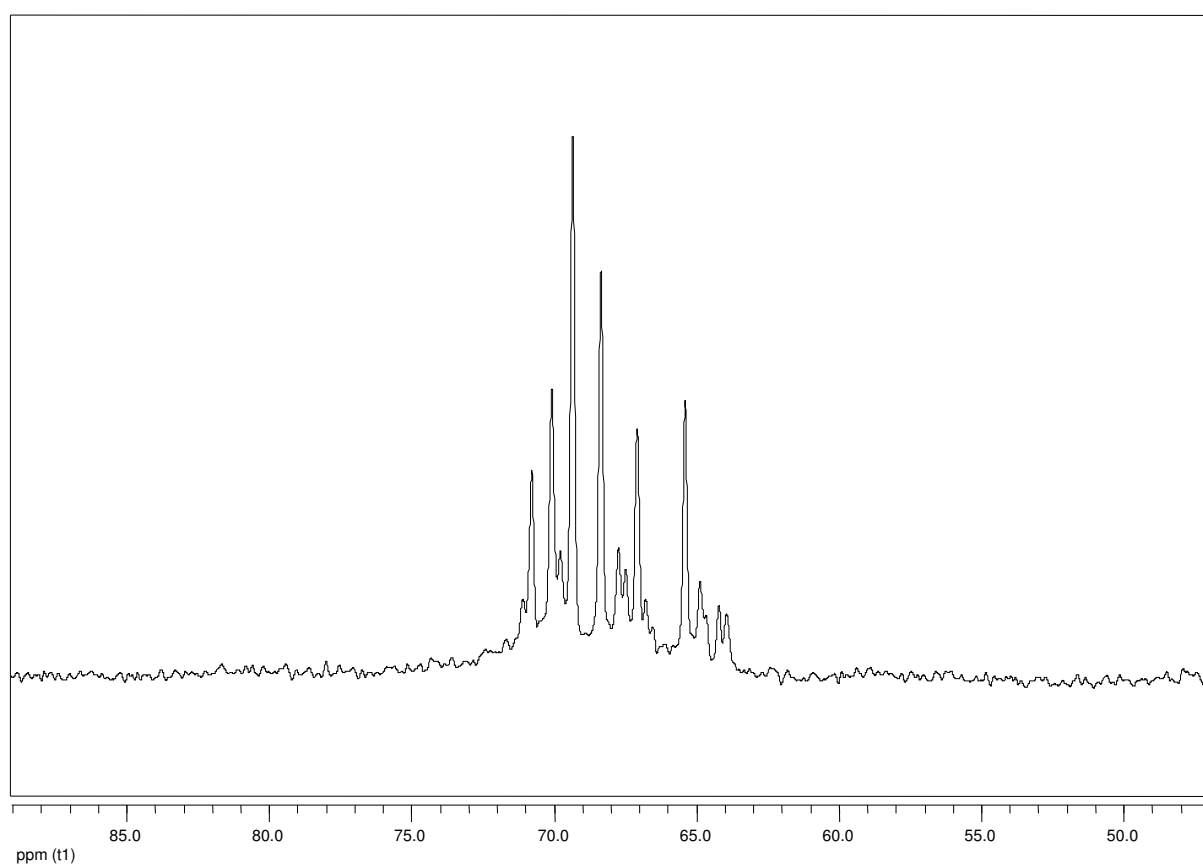
Bei weiteren Untersuchungen von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$  wurde bei der NMR-Spektroskopie eine Temperaturabhängigkeit festgestellt, wie in Abbildung 4-54 zu sehen ist. Hier ist bei 183 K eine Signalgruppe zu erkennen, welche aus mehreren scharfen Signalen besteht. Diese Signale lassen auf verschiedene mögliche Isomere (*trans* / *cis*) schließen, welche die Koordination von zwei mppe an Eisen hervorrufen können. Zusätzlich ist auch hier ein Gemisch der beiden verschiedenen Isomere des mppe eingesetzt worden (*R,R* / *R,S*).

Eine Zuordnung ist in diesem Fall leider nicht möglich, weil die Nähe der Signale und die möglichen kleinen Kopplungsaufspaltungen zwischen den verschiedenen Phosphinen eine Auswertung nicht zulassen.

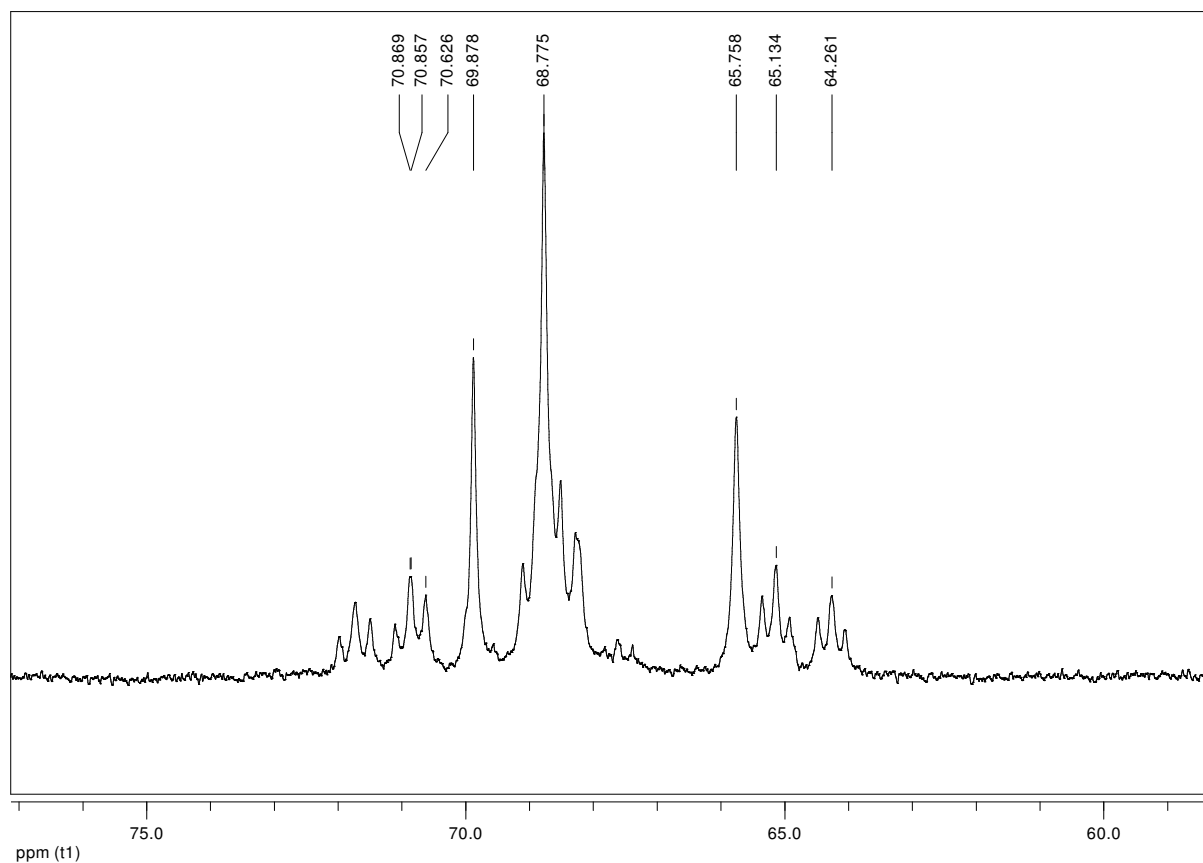
Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt allerdings bei - 39 ppm geringe Verunreinigungen von Diphenylphosphin und eine weitere Verunreinigung bei 23 ppm, welche nicht weiter bestimmt worden ist. Sie liegen aber deutlich im Bereich von unter 5 %. Wie es zu der deutlichen Verbreiterung der Signale bei 298 K kommt, ist nicht geklärt worden. Es konnte allerdings mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um eine Spinänderung des Eisens handelt. Weiteres Umkristallisieren aus Benzol/Hexan führte zu einem entsprechenden Spektrum, wie es sich bei der Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie ergeben hat (Abbildung 4-59).

Aus den IR- und Raman-Spektren ist insbesondere zu erkennen, dass es sich bei  $2049\text{ cm}^{-1}$  um die  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ -Bande handelt (Abbildung 4-57). Im Raman-Spektrum ist die entsprechende  $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ -Bande bei  $2098\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (Abbildung 4-58). Weiterhin ist sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum eine deutliche Bande bei  $2333\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche der P-H-Bande des koordinierten mppe entspricht.

## Darstellung der Ergebnisse



**Abbildung 4-54:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$  bei 183 K.



**Abbildung 4-55:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$  aus Benzol/Hexan umkristallisiert.



## Darstellung der Ergebnisse

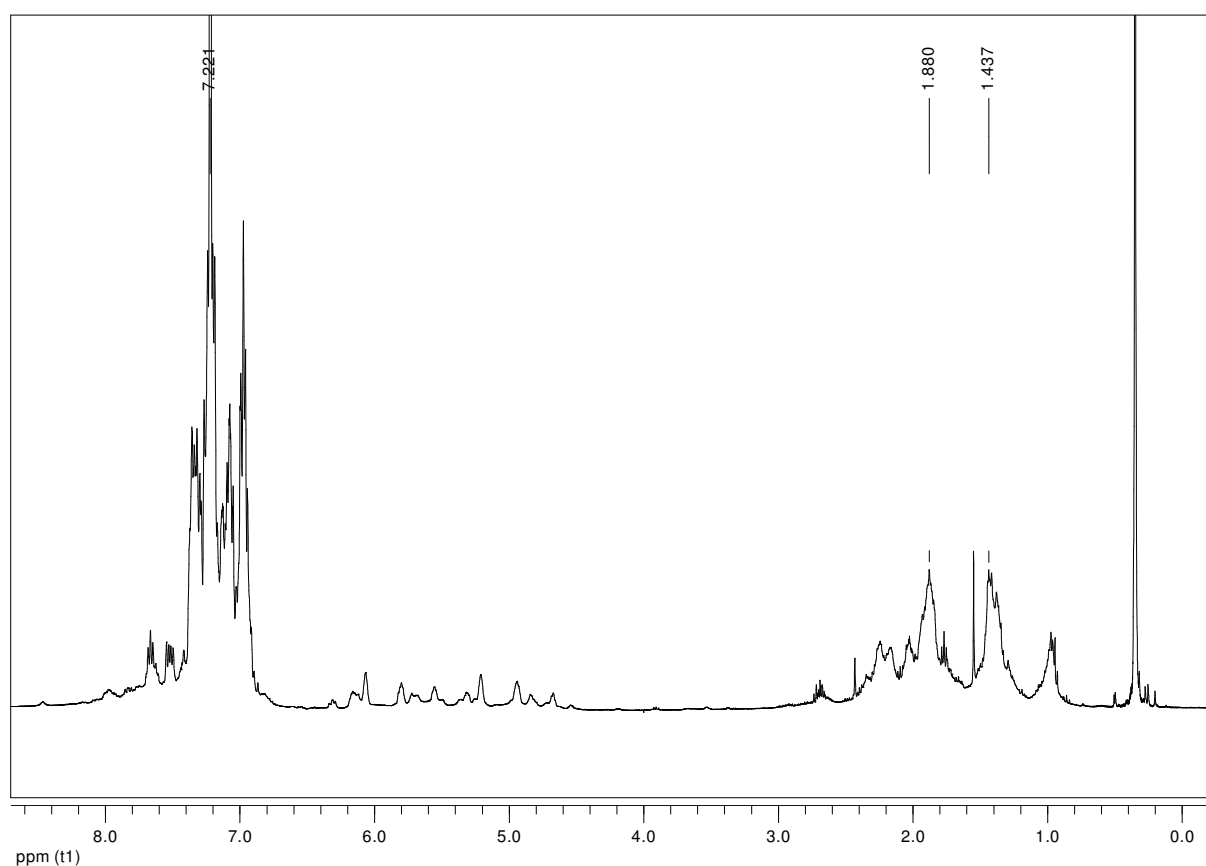


Abbildung 4-56:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom umkristalisierten  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$ .

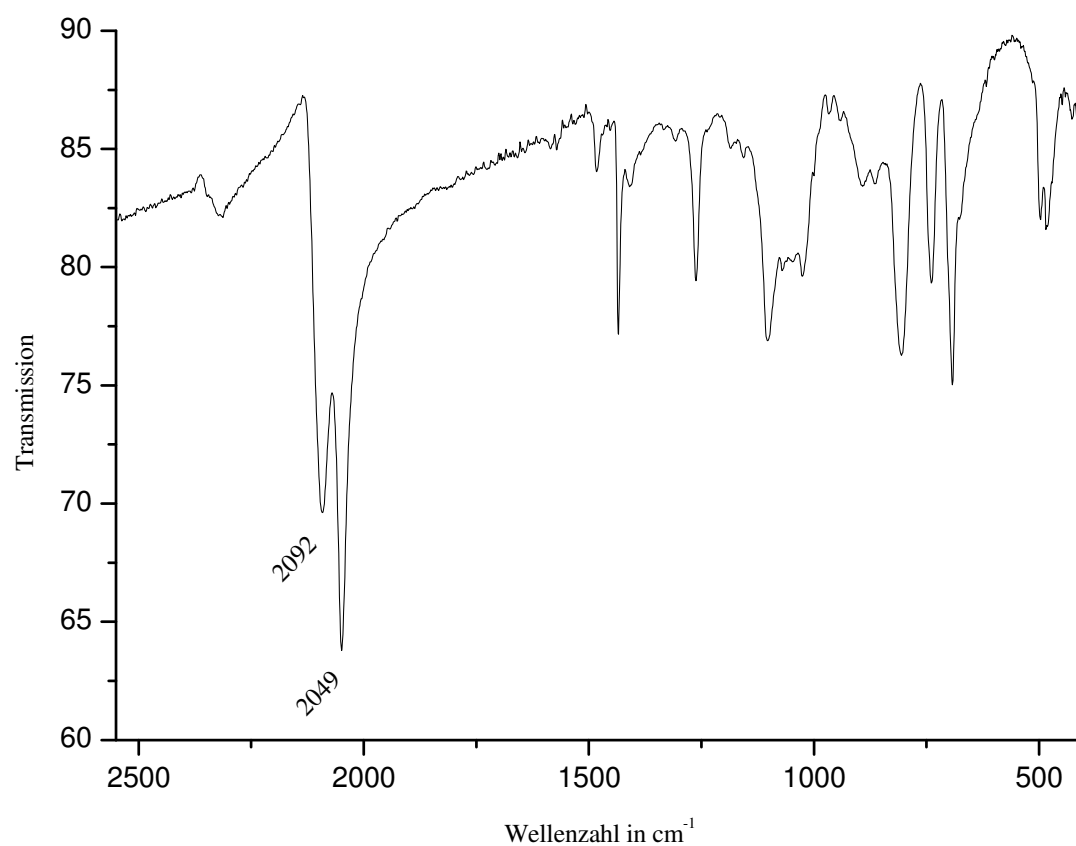


Abbildung 4-57: IR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$ .

## Darstellung der Ergebnisse

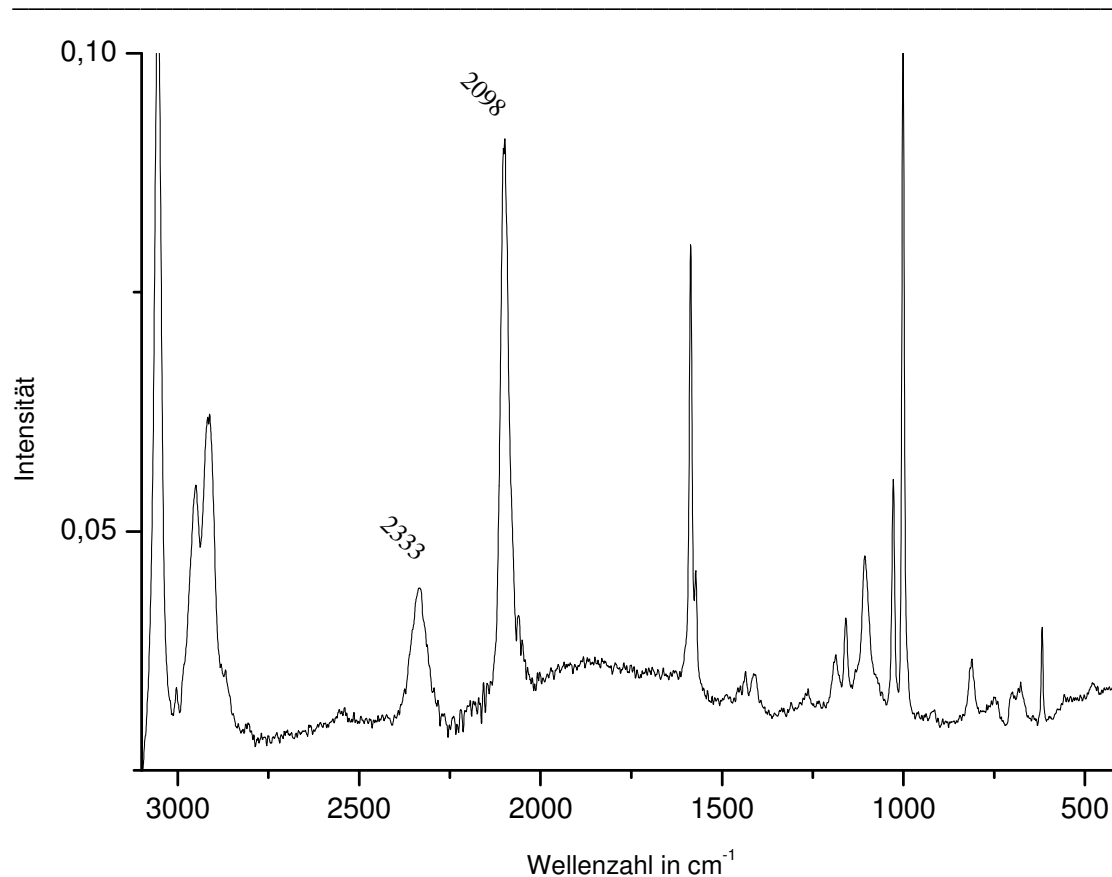


Abbildung 4-58: Raman-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$ .

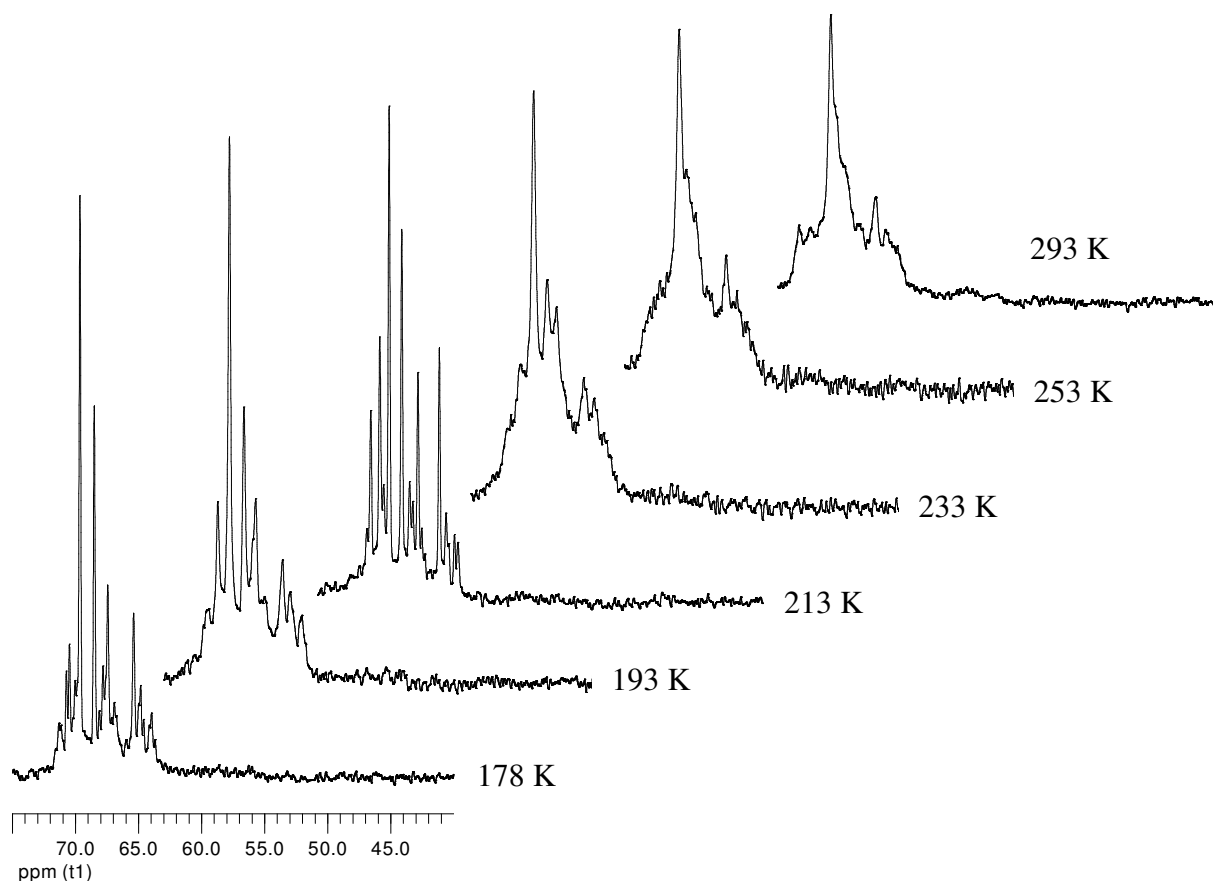


Abbildung 4-59:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

#### 4.6.2.2 Zyklisierungen an Eisen(NCS)<sub>2</sub>(mppe)<sub>2</sub>

Die dem Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>(mppe)<sub>2</sub>-Komplex folgende Zyklisierung mit  $\alpha,\omega$ -Dibrom-propan entsprechend den Reaktionsbedingungen des Zyklisierungsschrittes beim Kupfer führt zu einer Veränderung der IR- bzw. Raman-Spektren in Bezug auf die Frequenz der symmetrischen und antisymmetrischen CN-Schwingungen und nur geringe chemische Verschiebungen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

Vergleichend musste aber festgestellt werden, dass dieser Zyklisierungsschritt nicht die erwartete Verbindung ergeben hat, sondern lediglich das Edukt.

Das haben insbesondere weitere Untersuchungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gezeigt, bei denen eine unter Rückfluss durchgeführte Reaktion zu anderen Produkten führt. Diese Signale könnten die möglichen Isomere der Zyklisierungsprodukte eines hexakoordinierten Komplexes um die 42 ppm widerspiegeln.

Es sind zwischen 40 und 42 ppm Signale für mindestens vier verschiedene Isomere zu erkennen. Weiterhin ist bei 29.6 ppm ein weiteres Singulett zu erkennen. Zwischen 46 und 47 ppm sind zusätzlich noch entsprechende Signalgruppen für drei mögliche Isomere.

Weitere Signalgruppen sind zwischen 118 und 121 ppm zu erkennen. Diese chemischen Verschiebungen sprechen ebenfalls für vier mögliche Isomere eines pentakoordinierte Phosphin-Komplexes. Auch hier liegt zu Hochfeld verschoben ein einzelnes Singulett vor. In der folgenden Tabelle sind sämtliche Verschiebungen und Aufspaltungen zusammengefasst.

Im <sup>1</sup>H gekoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum Abbildung 4-64 ist zwar eine klare Verbreiterung der Signale zu erkennen, aber im Vergleich zu den mppe-Komplexen keine ausreichende Aufspaltung entsprechend einer <sup>1</sup>J<sub>P-H</sub>-Kopplung.

**Tabelle 4 Übersicht über die verschiedenen Komplexe des Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>cyclo-*et*<sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>**

Koor- dination	chem. Verschiebung in ppm	Multiplizität	Aufspaltung in Hz		Integral
penta	120.4	d	38.8		2
	120.2	dd	24.2	12.7	0.4
	119.5	dd	17.2	14.0	0.84
	118.5	dd	37.7	15.4	3.23
	112	s			0.38
hexa	46.6	dd	31.2	29.6	klein
	46.3	s			klein
	46.2	dd	29.3	4.2	klein
hexa	42.9	dd	37.7	12.3	3.4
	42.3	dd	54.3	6.4	0.57
	41.8	s			1.7
	41.5	dd	31.2	3.6	1.3
	29.6	s			0.57

## Darstellung der Ergebnisse

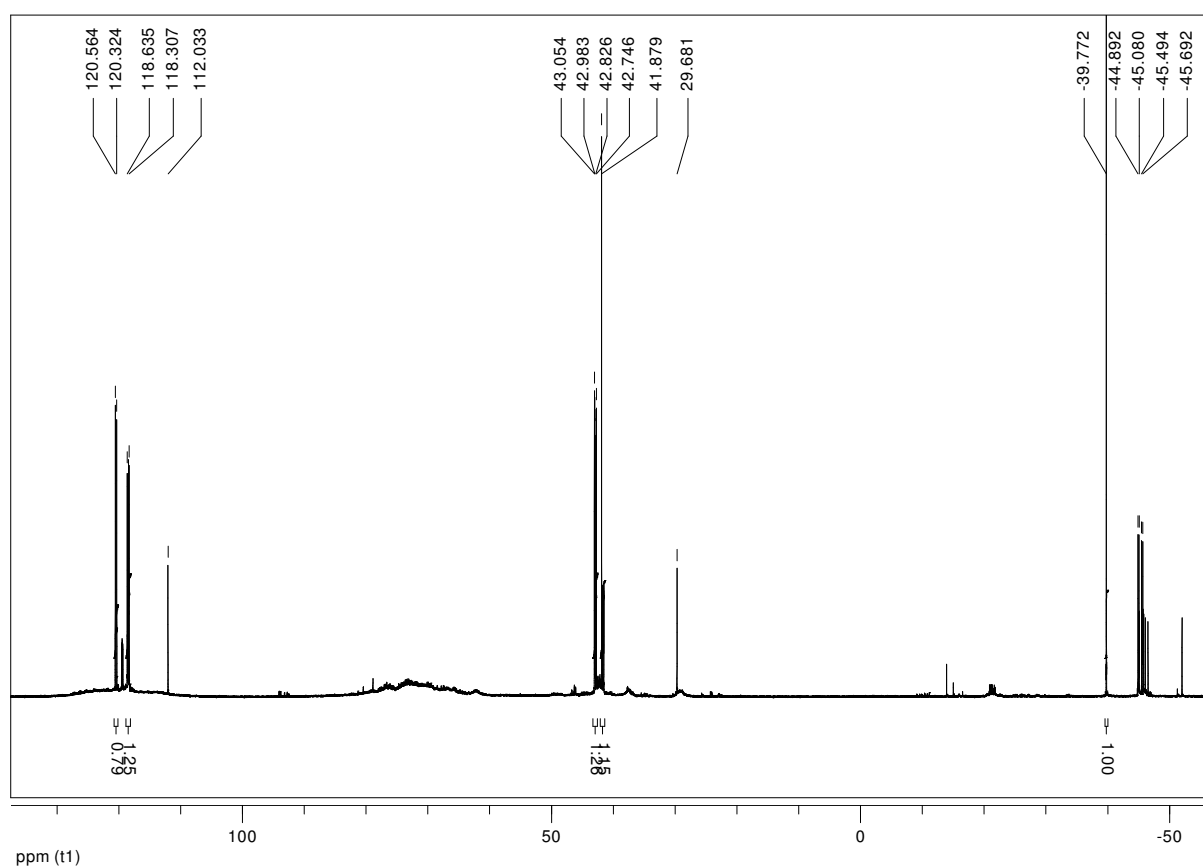


Abbildung 4-60: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>cyclo-et<sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>.

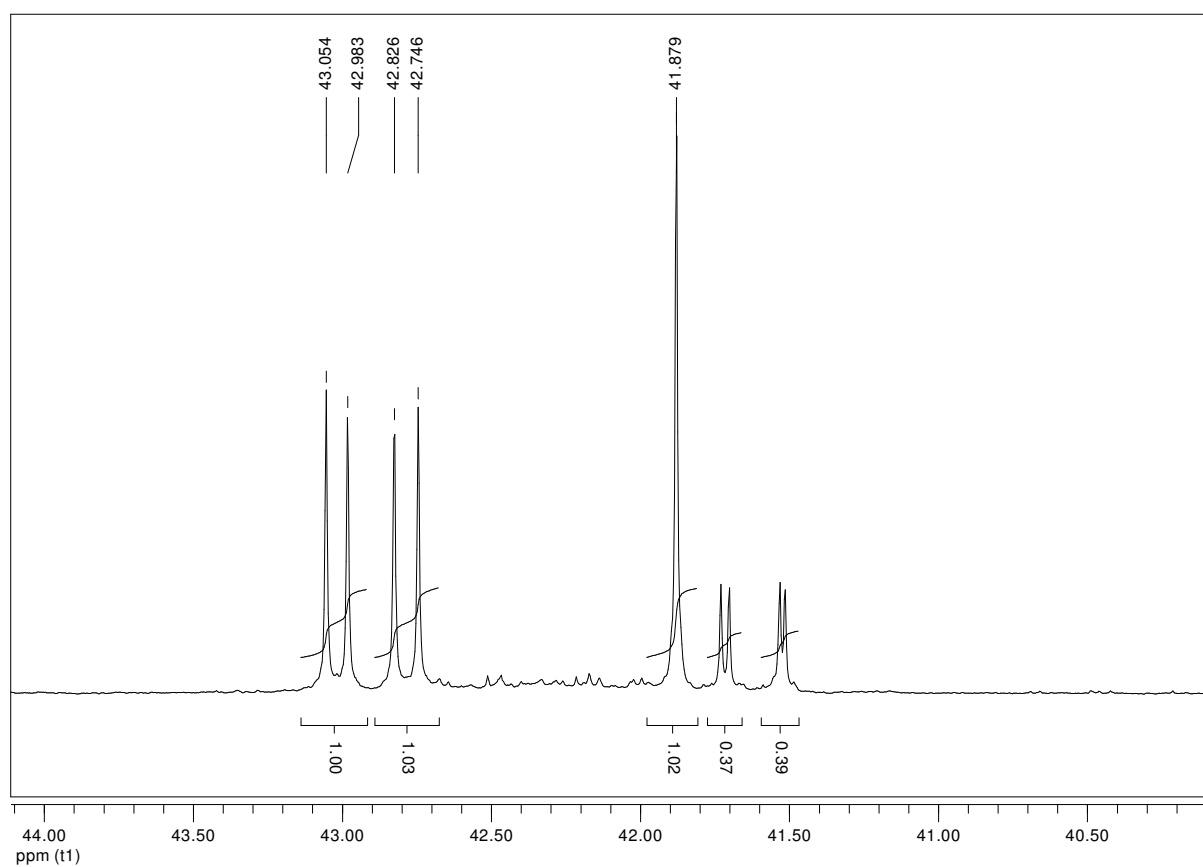
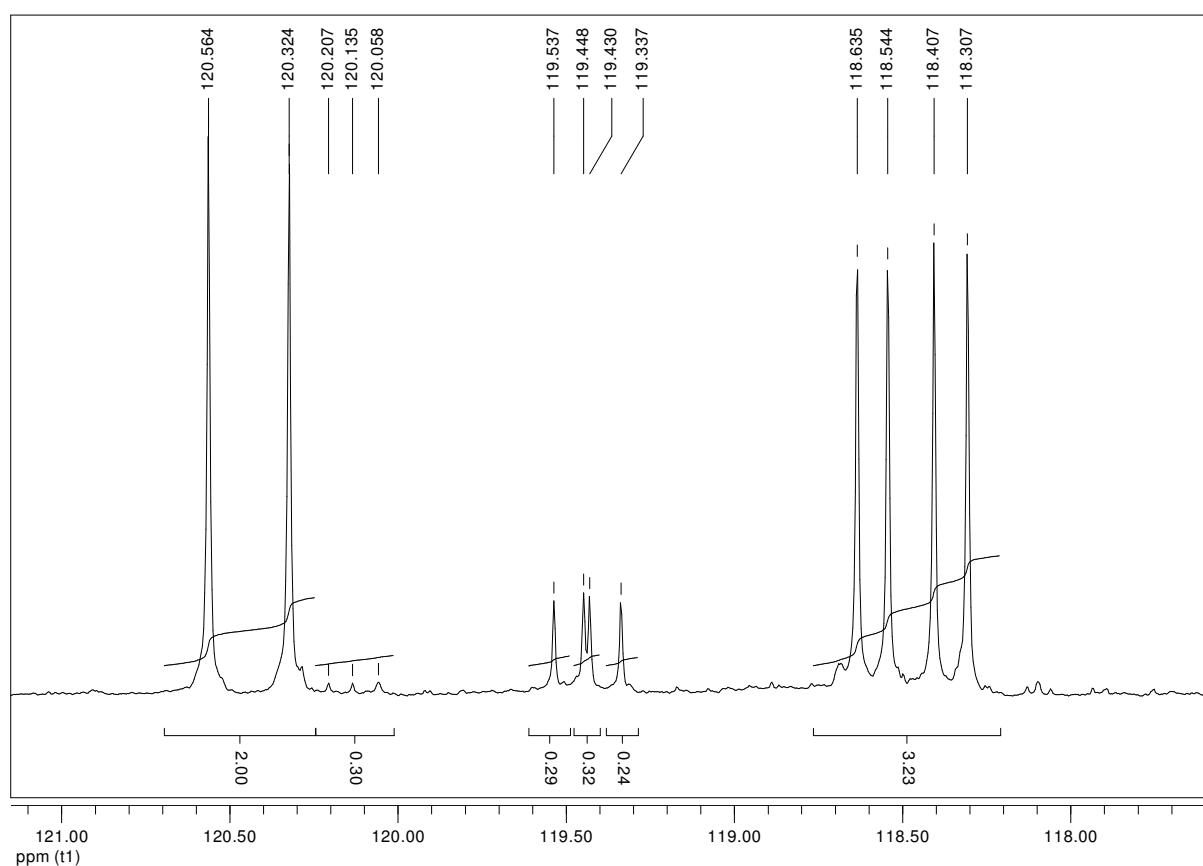
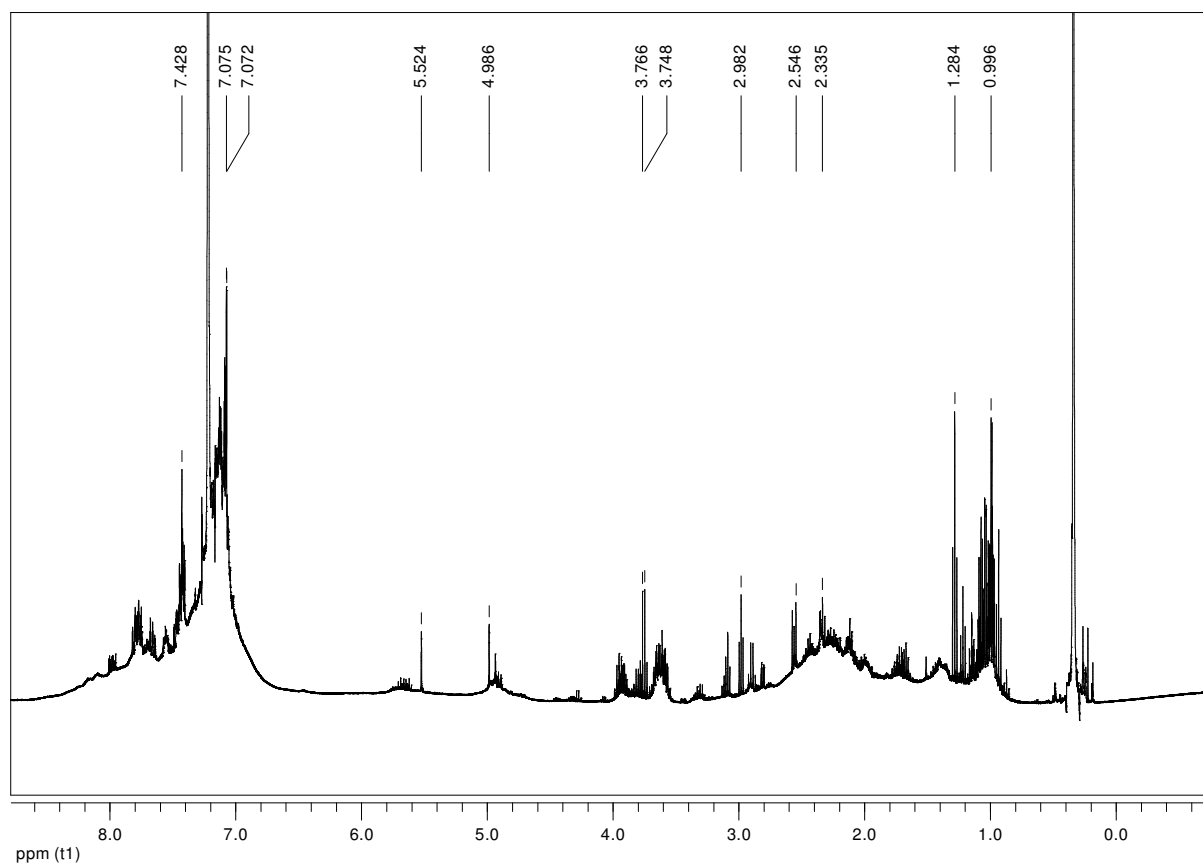


Abbildung 4-61: Ausschnittsvergrößerung des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums vom Fe(II)(NCS)<sub>2</sub>cyclo-et<sub>2</sub>pr<sub>2</sub>P<sub>4</sub> um 40 ppm.

## Darstellung der Ergebnisse



**Abbildung 4-62:** Ausschnittsvergrößerung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums vom  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2pr_2P_4$  um 120 ppm.



**Abbildung 4-63:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2pr_2P_4$ .

## Darstellung der Ergebnisse

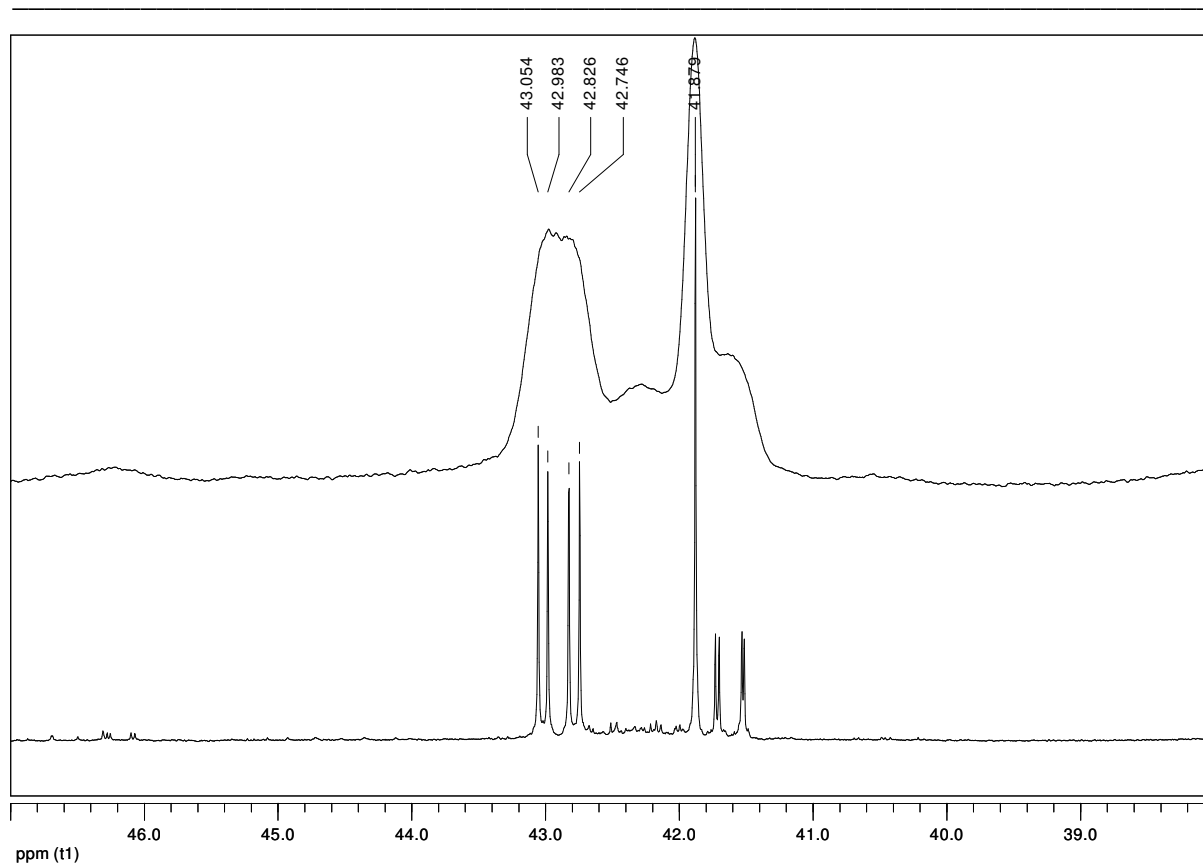


Abbildung 4-64:  $^1\text{H}$ -gekoppeltes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (oben) im Vergleich zum entkoppelten (unten) von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2pr_2P_4$ .

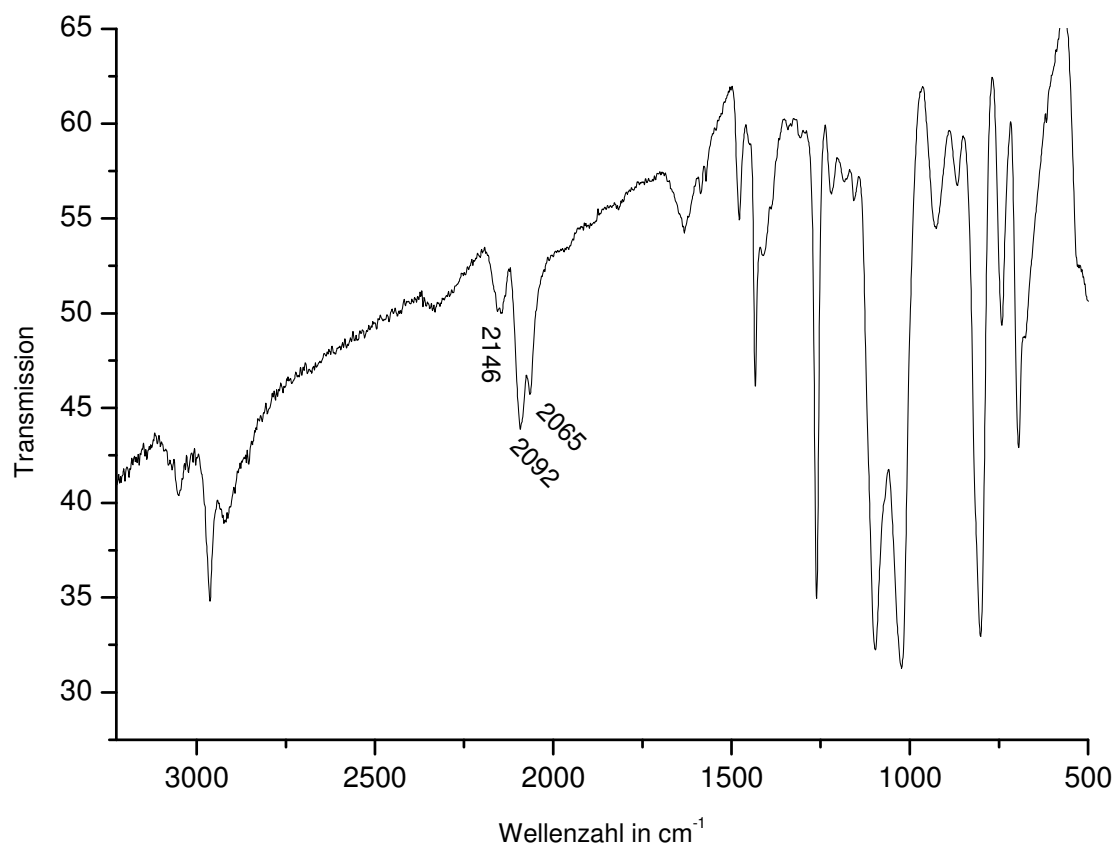


Abbildung 4-65: IR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2pr_2P_4$ .

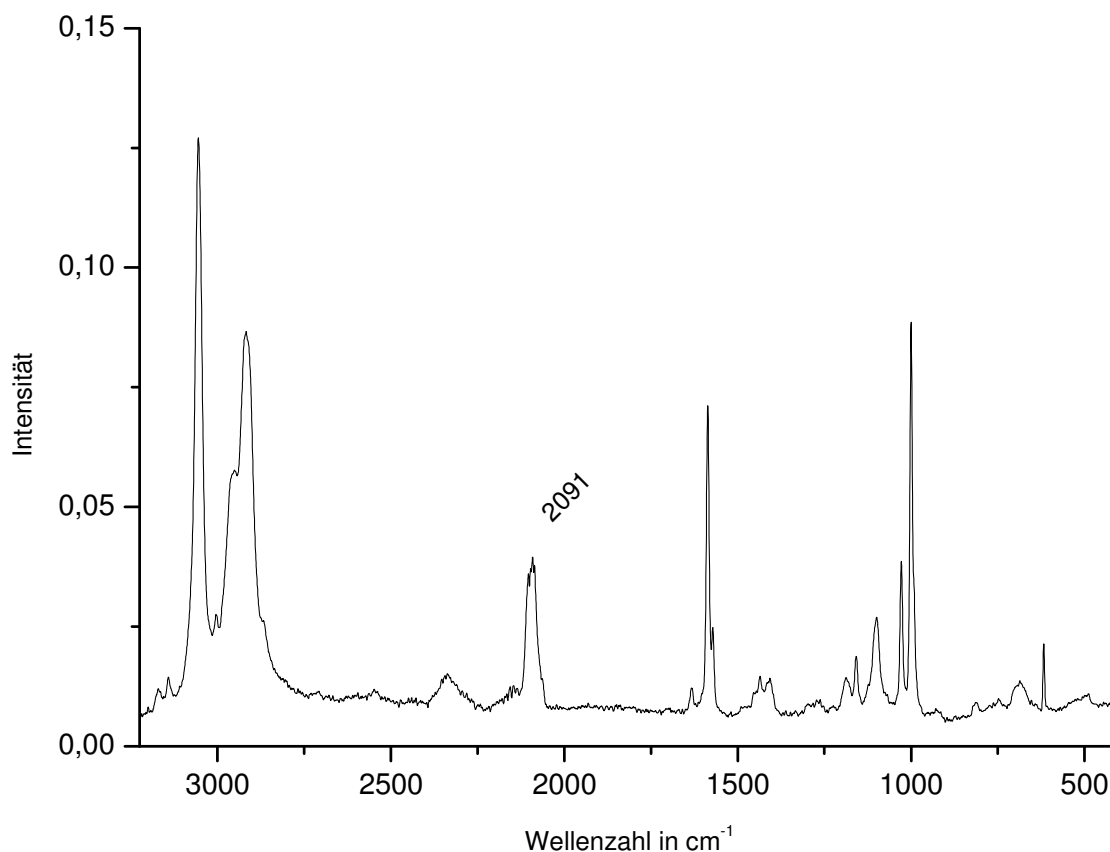
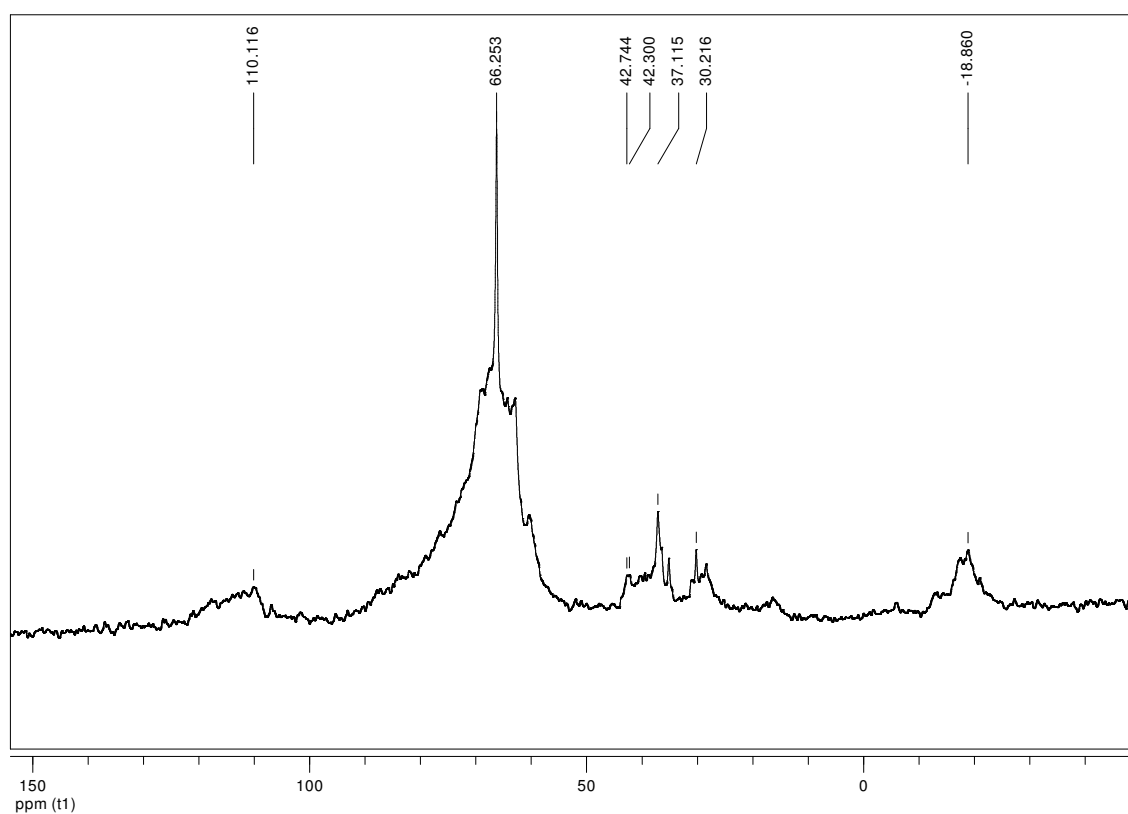


Abbildung 4-66: Raman-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2pr_2P_4$ .

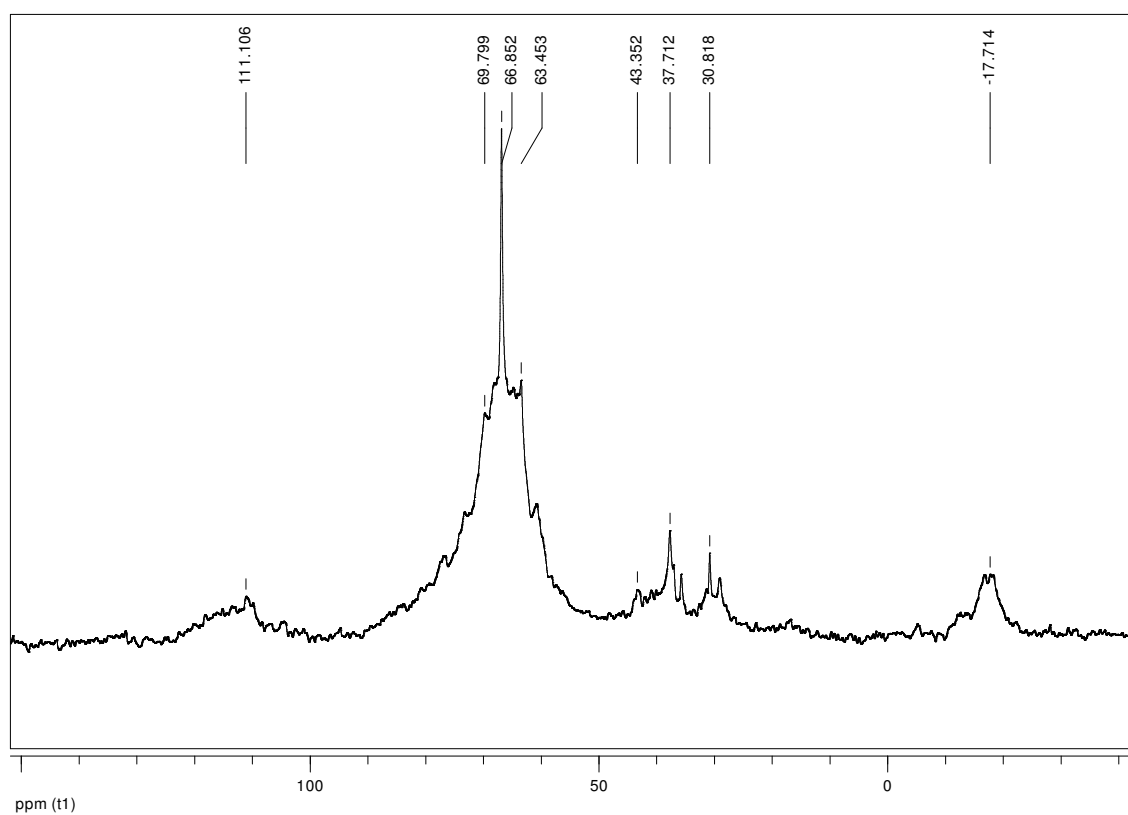
Nach den Zyklisierungsversuchen mit *o*- bzw. *m*-Xylol erhält man nach Analyse der Ergebnisse scheinbar ebenfalls nicht die erwarteten Zyklisierungsprodukte, sondern analog zu den ersten Zyklisierungsversuchen mit 1,2-Dibrompropan verschiedene Isomere des  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$ -Komplexes. Dass sich die IR- und Raman-Spektren in der Region von 2050 bis 2100  $\text{cm}^{-1}$  verändern, könnte an möglichen *cis*- zu *trans*-Umlagerungen liegen, wie sie in Lösung auch bei dem  $\text{Fe(II)(NCS)}_2pr_4P_4$ -Komplex beobachtet werden. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ist deutlich zu erkennen, dass jeweils das Edukt ausgefallen ist.



## Darstellung der Ergebnisse

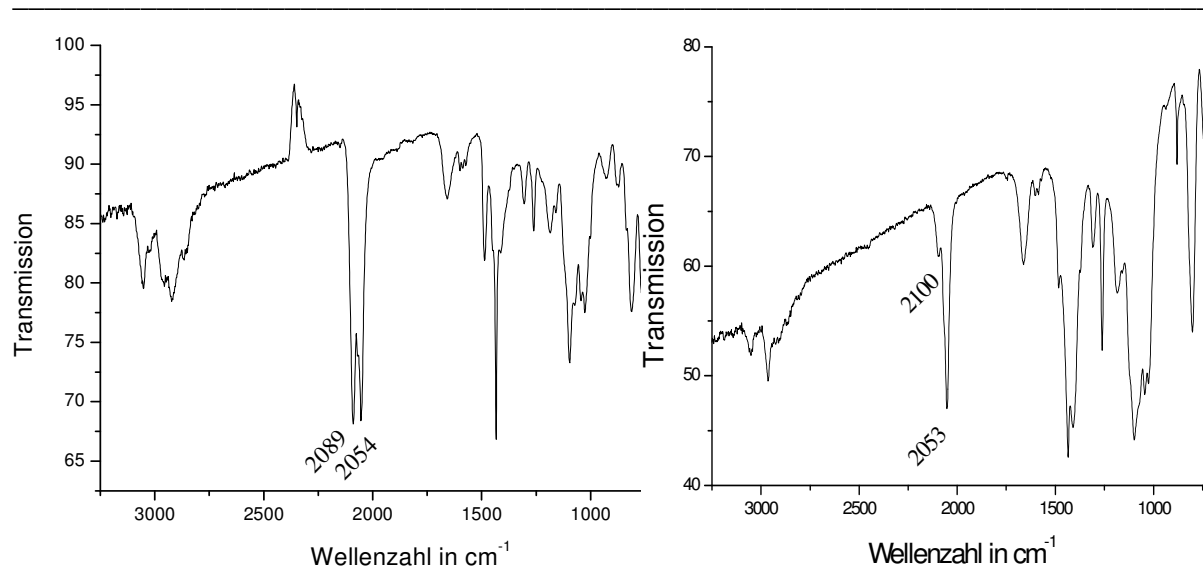


**Abbildung 4-67:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes der Zyklisierung zum  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-et}_2(o\text{-xylol})_2\text{P}_4$ .

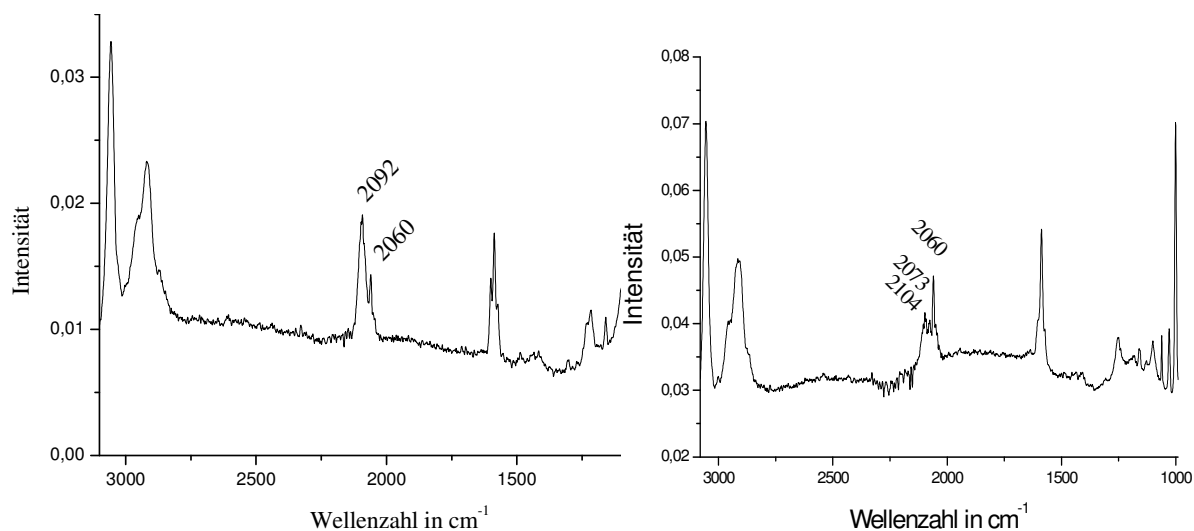


**Abbildung 4-68:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes der Zyklisierung zum  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-et}_2(o\text{-xylol})_2\text{P}_4$ .

## Darstellung der Ergebnisse



**Abbildung 4-69:** IR-Spektrum des Reaktionsproduktes der Zyklisierung zum  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2(o\text{-xylol})_2\text{P}_4$  (links) bzw.  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2(m\text{-xylol})_2\text{P}_4$  (rechts).



**Abbildung 4-70:** Raman-Spektrum des Reaktionsproduktes der Zyklisierung zum  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2(o\text{-xylol})_2\text{P}_4$  (links) bzw.  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2(m\text{-xylol})_2\text{P}_4$  (rechts).

**Tabelle 5** Zusammenstellung der ermittelten CN-Schwingungen der verschiedenen Produkte bzw. Isomere

	IR	Raman		
	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ in $(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ in $(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CN})$ in $(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN})$ in $(\text{cm}^{-1})$
<b>1</b>	2049	2092		2098
<b>2</b>	2050	2091	2051	2099
<b>2*</b>	2065	2092		2091
<b>3</b>	2053	2100	2060	
<b>4</b>	2054	2089	2060	2092
<b>5</b>	2099	2105		
<b>5 (<math>^{15}\text{N}</math>)</b>	2071	2075		
<b>6</b>	2105	2112		
<b>7</b>	2092	2097		

**1**  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$

**2**  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2pr_2P_4$

**2\***  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-}et_2pr_2P_4$  (Syntheseweg unter Rückfluss)

**3**  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$  nach Zyklisierungsversuch mit *m*-Xylol

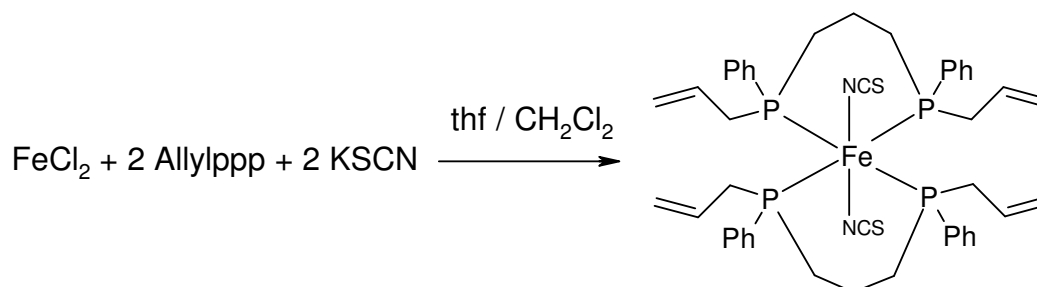
**4**  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$  nach Zyklisierungsversuch mit *o*-Xylol

**5** *trans*- $\text{Fe(II)(NCS)}_2rac\text{-}prP_4$

**6** *cis-α*- $\text{Fe(II)(NCS)}_2rac\text{-}prP_4$

**7**  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$

#### 4.6.3 Eisen(NCS)<sub>2</sub>(allylppp)<sub>2</sub>



Weiterhin wurde an Eisen die Zyklisierung mit Hilfe der RCM durchgeführt. Dazu wurde der  $\text{Fe}(\text{SCN})_2(\text{allylppp})_2$ -Komplex hergestellt. In der folgenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sind die Phosphorsignale von  $\text{Fe}(\text{II})(\text{NCS})_2(\text{allylppp})_2$  aufgeführt, in dem im Vergleich zu dem  $\text{prP}_4$ - oder zyklischen  $\text{P}_4$ -Komplexen eine Tieffeldverschiebung zu 17 ppm zu erkennen ist.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind insbesondere die Allylprotonen zu erkennen. Einerseits steht das Multiplett bei 5.2 ppm für die beiden terminalen Protonen der  $=\text{CH}_2$ -Gruppe und andererseits das Multiplett für das  $\text{CH}=\text{CH}_2$  Proton bei 5.95 ppm. Das es sich bei diesen beiden Signalen um Multipletts handelt, liegt an der Kopplung untereinander und der Kopplung mit dem Phosphorkern. Aus den IR- und Raman-Messungen sind bei 2097 und 2092  $\text{cm}^{-1}$  deutliche Banden für die symmetrische bzw. antisymmetrische CN-Schwingung zu erkennen.

## Darstellung der Ergebnisse

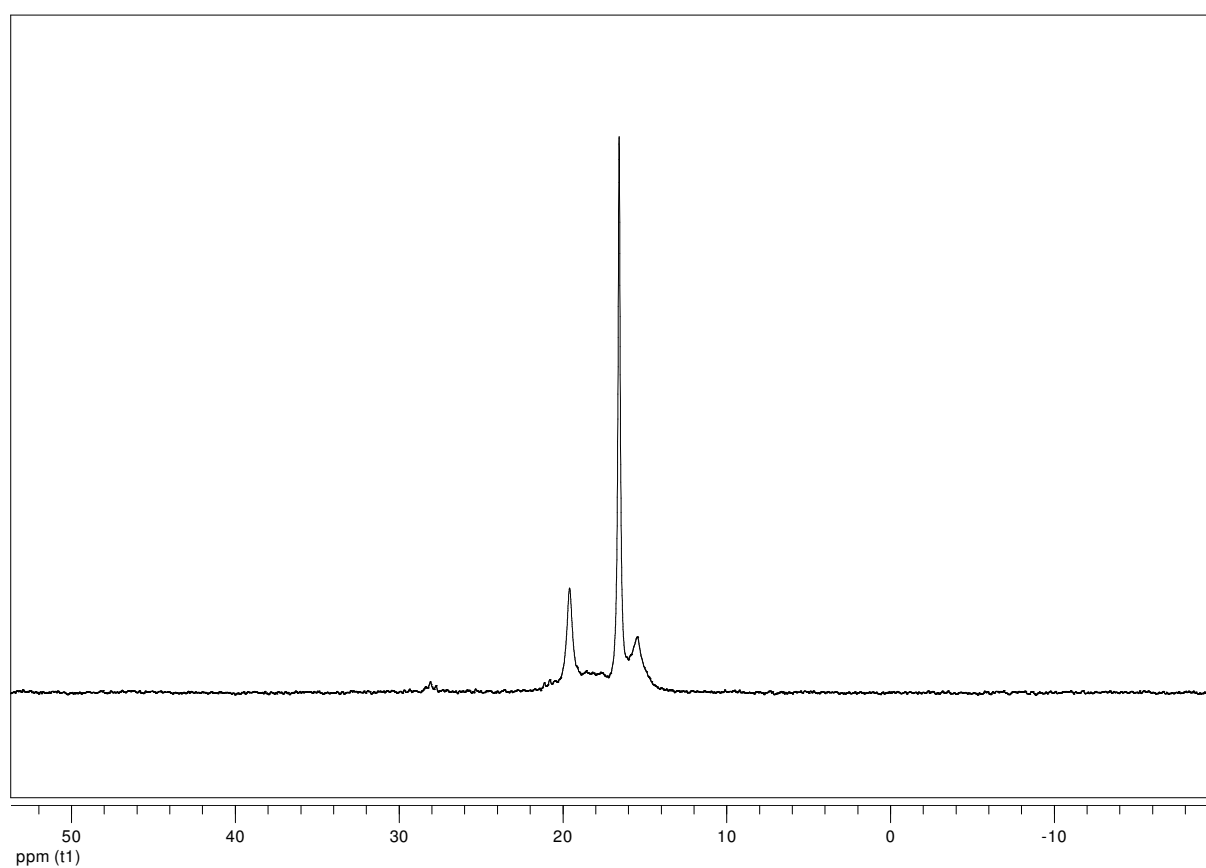


Abbildung 4-71:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ .

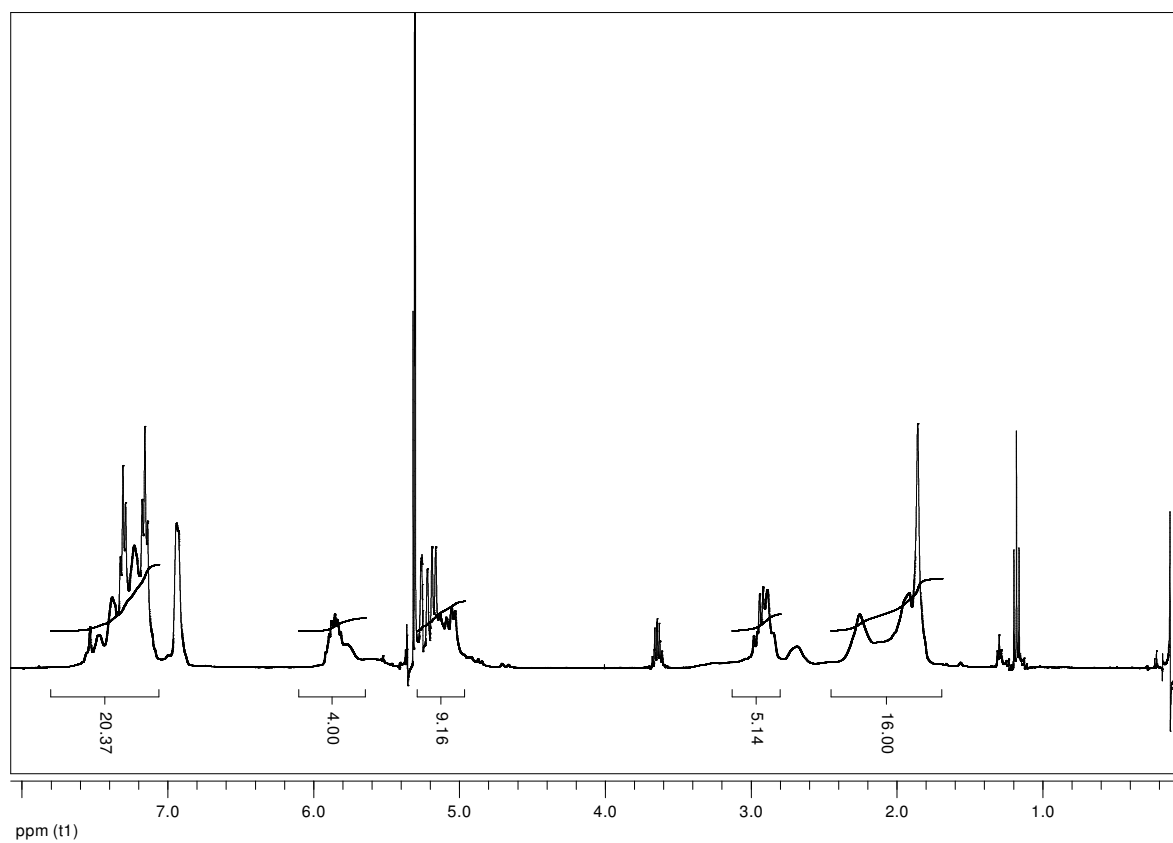


Abbildung 4-72:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ .

## Darstellung der Ergebnisse

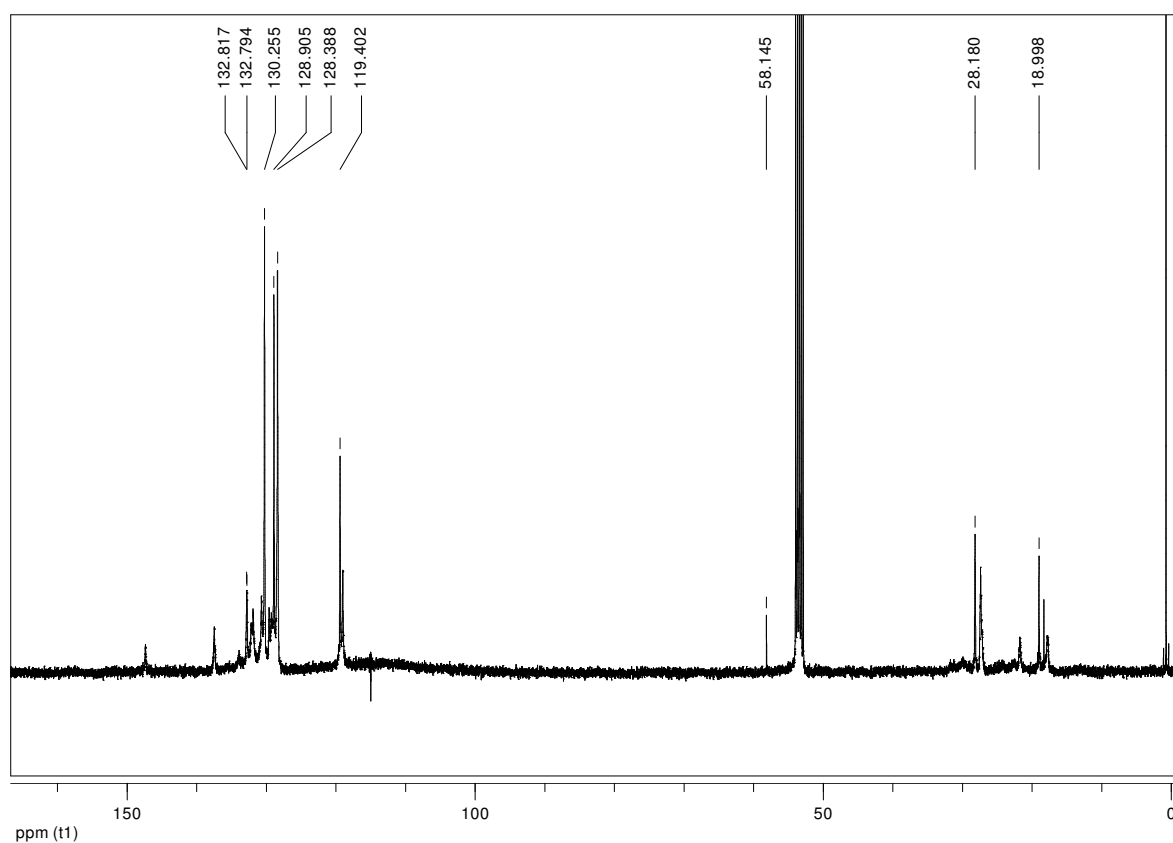


Abbildung 4-73: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ .

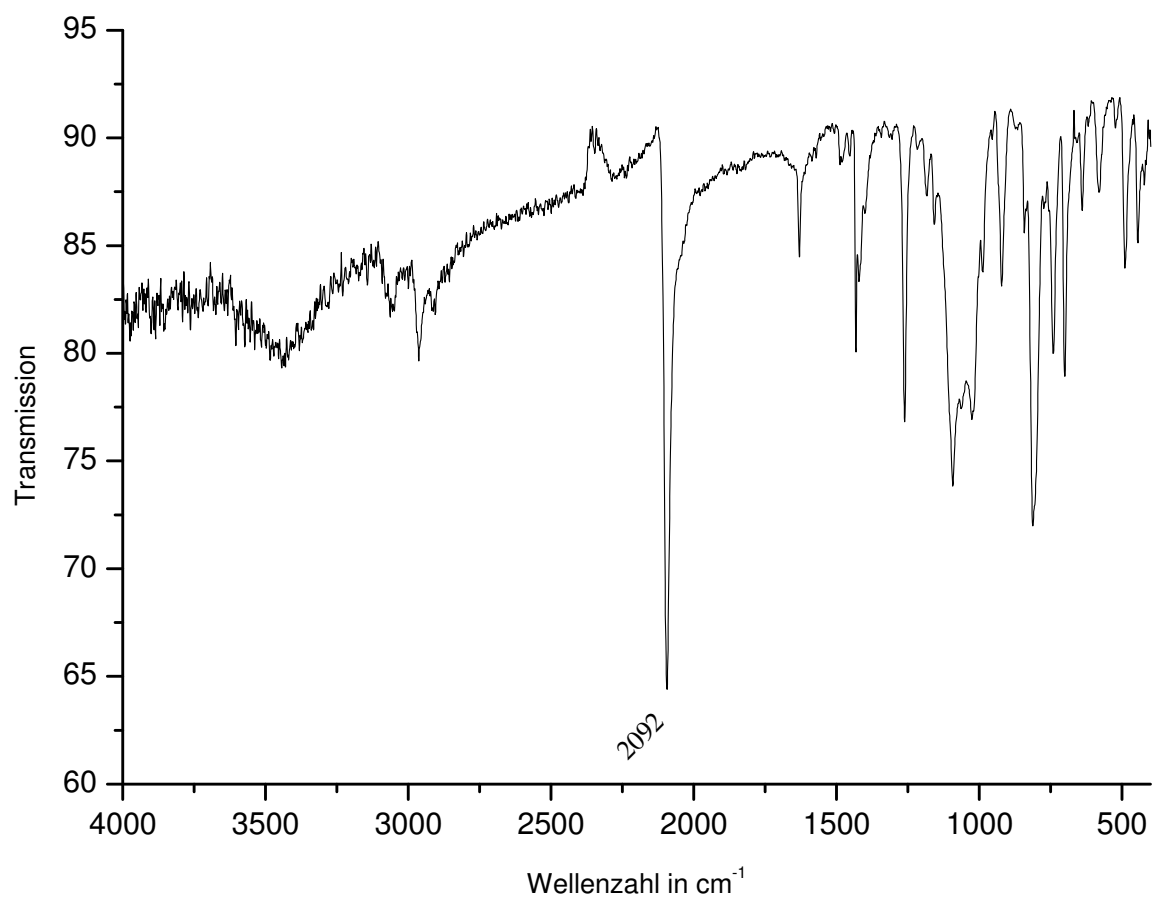


Abbildung 4-74: IR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ .

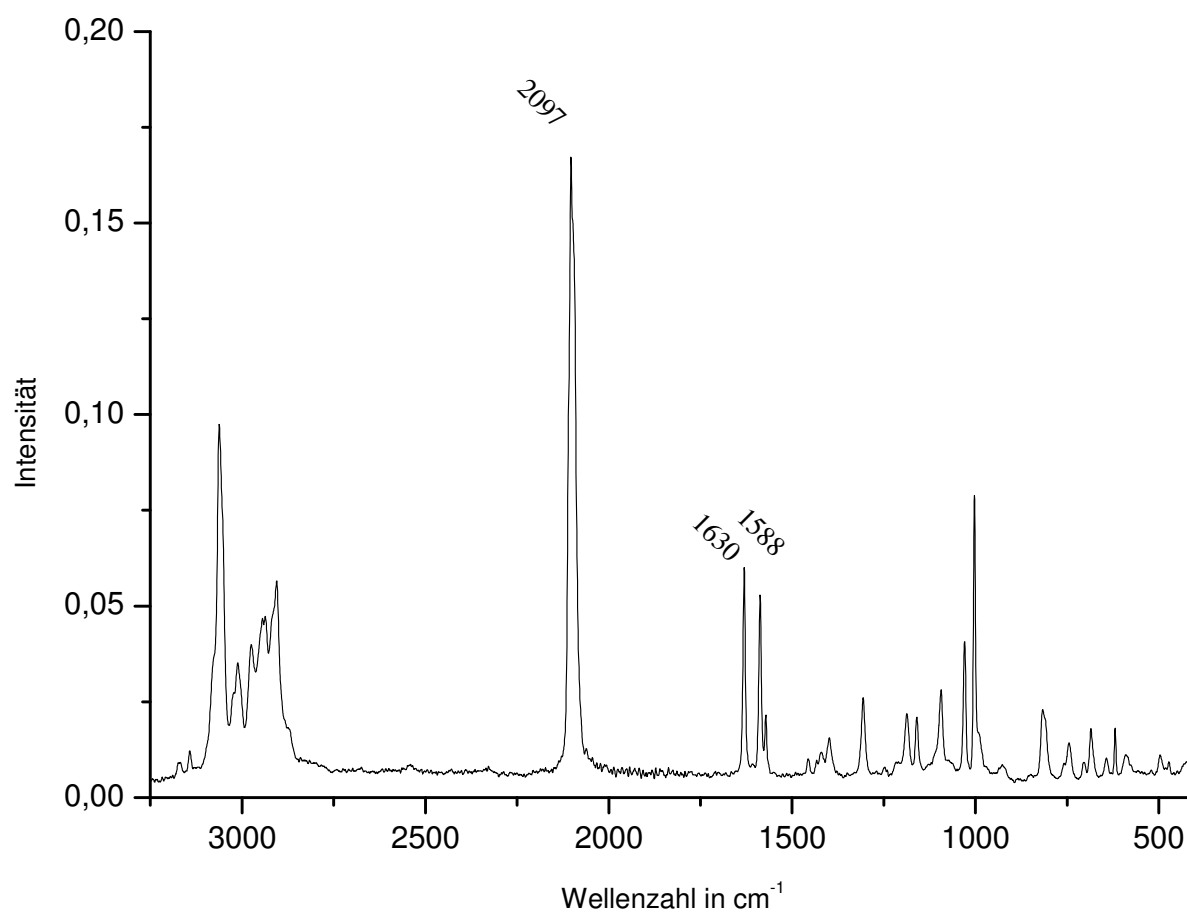
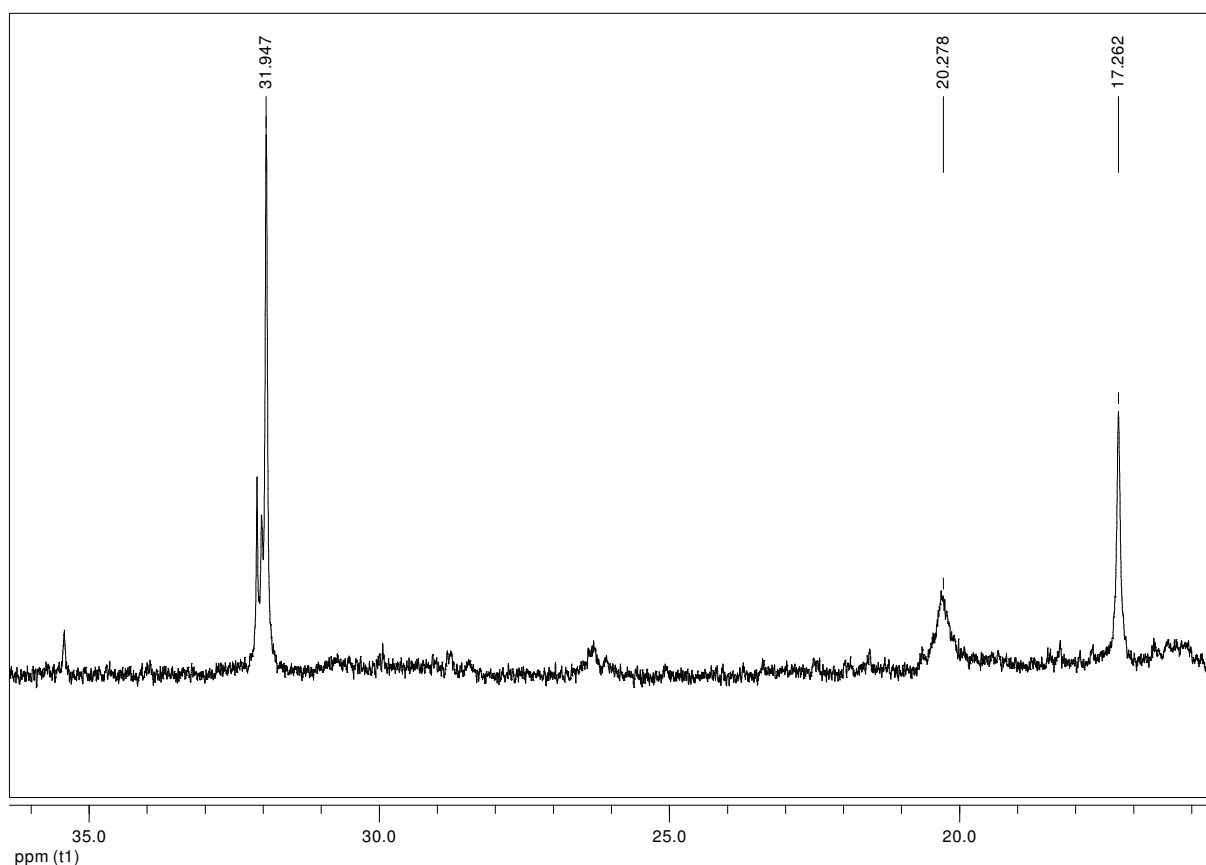


Abbildung 4-75: Raman-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ .

## 4.6.4 Ringschlussmetathese

Es wurde eine Zyklisierung mittels *Grubbs*-Katalysator durchgeführt. Dabei kann aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erkannt werden, dass sich im Vergleich zu dem NMR-Spektrum zum  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{allylppp})_2$ -Komplex eine Verschiebung der Signale von 17 ppm zu 32 ppm vollzogen hat. Weiterhin ist bei 35.7 ppm noch ein schwaches Signal des Phosphorkerns des Katalysators zu erkennen. Außerdem sind noch verbreiterte Signale des Eduktes bei 20 bzw. 17 ppm zu erkennen. Insgesamt ist aber deutlich, dass sich die Liganden des Komplexes zyklisiert haben und dadurch eine deutliche Verschiebung der Signale der Phosphorkerne bewirkt haben. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist allerdings zu erkennen, dass sich im Vergleich zum Allylppp-Komplex die Signale der Protonen am tertiären Kohlenstoff verkleinert haben und die Signale bei 4.9 ppm im Vergleich zum Allylppp-Komplex zu Hochfeld verschoben sind. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Verbindung mit einem DEPT-Spektrum ist eine Auswertung aufgrund der vielen Signale nicht möglich.



**Abbildung 4-76:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-pr}_2\text{but}_2\text{P}_4$  Zyklisierung mit *Grubbs*-Katalysator.



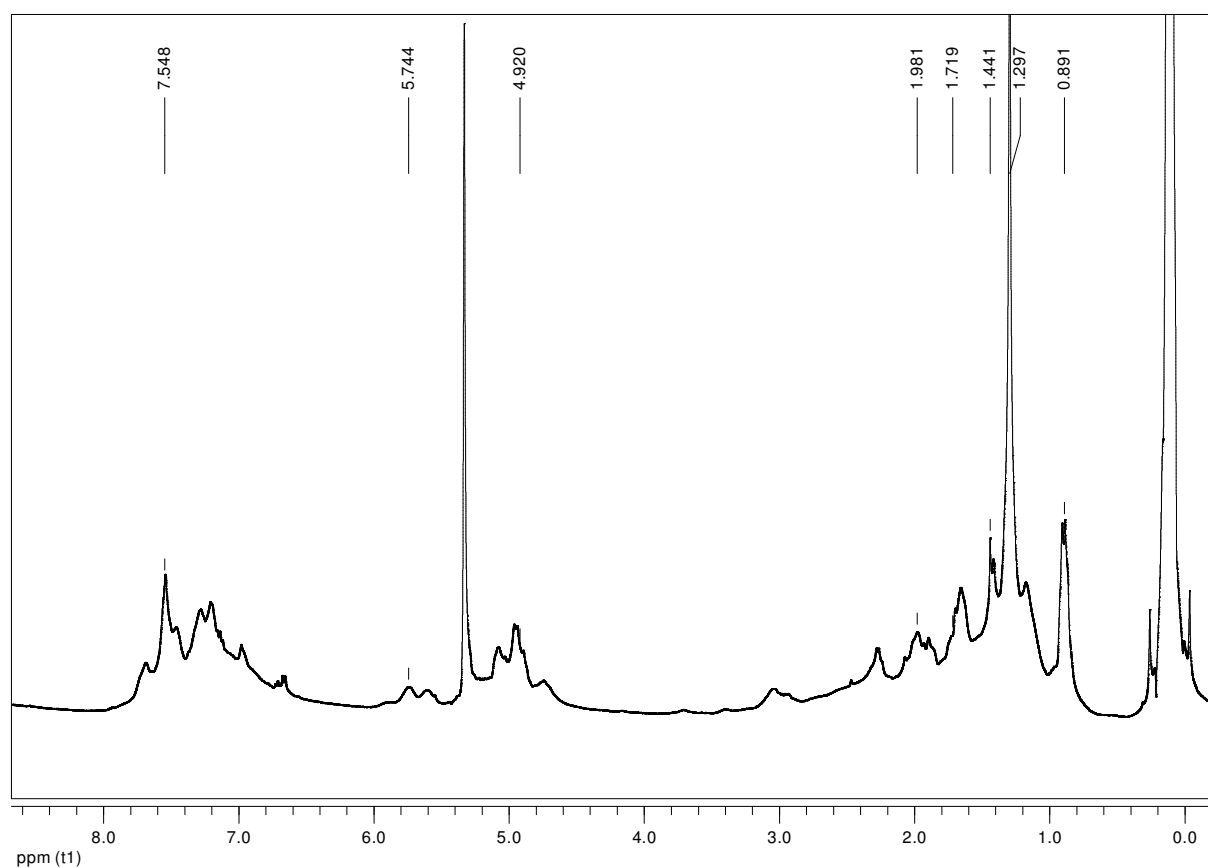


Abbildung 4-77:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-pr}_2\text{but}_2\text{P}_4$ .

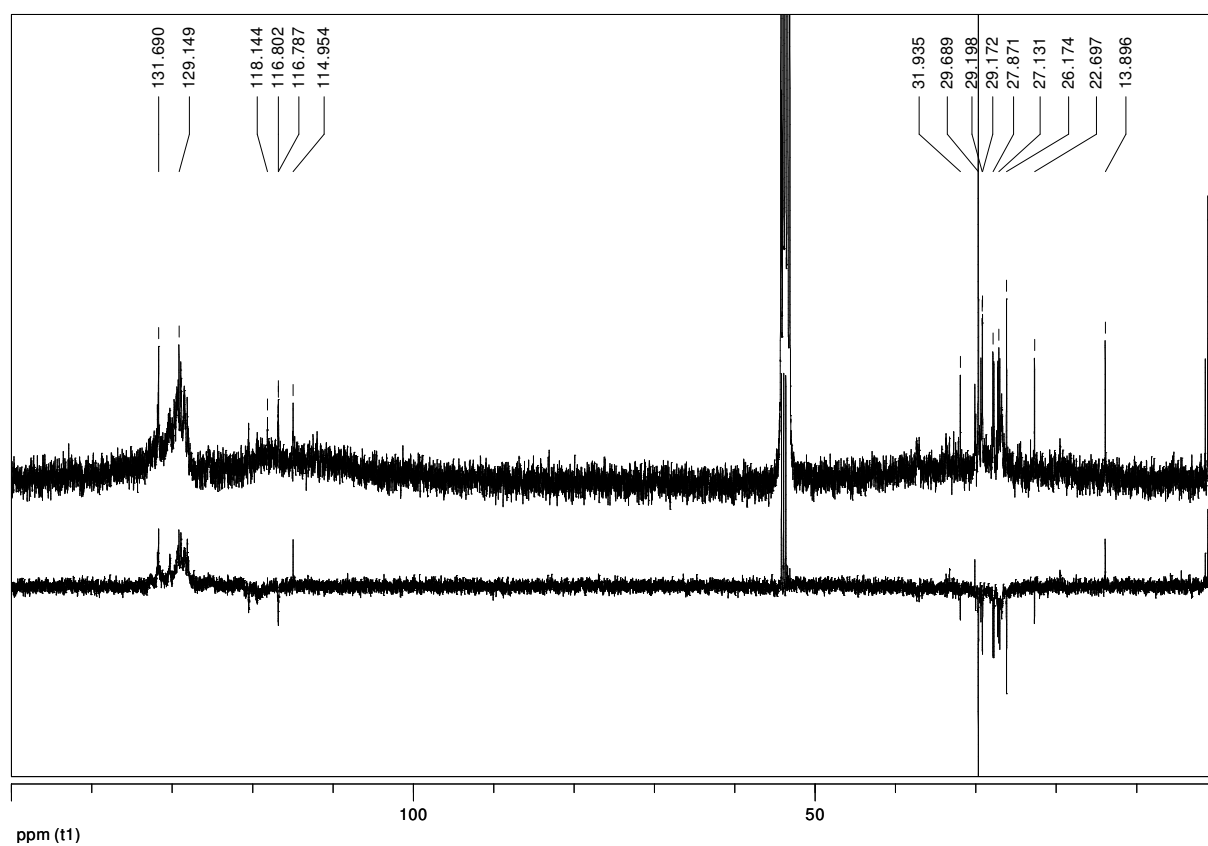


Abbildung 4-78:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Fe(II)(NCS)}_2\text{cyclo-pr}_2\text{but}_2\text{P}_4$ .



## 5 Zusammenfassung

Hintergrund für die Synthese von linearen und zyklischen tetradentaten Phosphin-Liganden ist der Einsatz für die Stickstoff-Fixierung. Mono- und bidentate Liganden bilden relativ unkompliziert Bis-(distickstoff)-Komplexe mit Molybdän oder Wolfram. Mit diesen einfachen Liganden ist es aber nicht möglich, die dem *Chatt*-Zyklus entsprechenden Protonierungs- und Reduktionsschritte durchzuführen. Es entstehen verschiedene Zerfalls- und Zwischenprodukte, die unerwünschte Nebenreaktionen eingehen. Daher ist es nötig, sterisch anspruchsvollere Liganden zu synthetisieren und für die Stickstoff-Fixierung zu nutzen. Es wurde eine Strategie entwickelt, um  $prP_4$  als tetradentaten, linearen Liganden an Molybdän zu koordinieren und einen Stickstoff-Komplex auszubilden.

Diese  $prP_4$  verhält sich als Ligand jedoch deutlich anders als etwa mono- oder bidentate Liganden. Bei den Versuchen, einen Bis-(distickstoff)molybdän-Komplex mit  $prP_4$  als Liganden darzustellen, hat sich jeweils ein undefiniertes Produkt gebildet, oder es hat sich eine Struktur ergeben, die einem dimeren  $Mo(II)_2Cl_4(prP_4)_2$ -Komplex entspricht. Wenn sich durch den Einsatz von veränderten Reaktionsbedingungen zwar im IR-Spektrum ein Indiz auf koordinierten Stickstoff erkennen ließ, hat sich durch weitere Untersuchungen jedoch herausgestellt, dass es sich um polymerisierte Produktgemische gehandelt hat, welche kaum Stickstoff enthielten.

Daher war es nötig, verschiedene Reaktionen mit anderen Übergangsmetallen oder unter anderen Reduktionsbedingungen durchzuführen, um die Komplexe des  $prP_4$ -Liganden darzustellen und zu charakterisieren. Eisen(II)-thiocyanato-Komplexe eigneten sich insbesondere, um die verschiedenen Isomere zu charakterisieren, die sich aus solchen chiral anspruchsvollen Liganden bilden können. Dabei gibt es ausgehend von den *rac*- und *meso*-Formen des  $prP_4$  zusätzlich die Möglichkeit von *trans*- und *cis*-Komplexen, welche außerdem in *cis*- $\alpha$ - und *cis*- $\beta$ -Komplexe aufgeteilt werden können. Die sich daraus ergebenden  $^{31}P$ -NMR-Spektren konnten aufgrund der guten Kristallisationseigenschaften des Komplexes mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen zugeordnet werden.<sup>54</sup>

Um die aufgeführten Schwierigkeiten der polymerisierten, tetradentaten Molybdän-Komplexe zu umgehen, war es nötig, von linearen Liganden zu zyklischen Liganden überzugehen, um die entsprechenden Komplexe zu erhalten. Das ist auch für die allgemeine Stabilisierung der erwünschten Bis-(distickstoff)molybdän-Komplexe während der Durchläufe entsprechend des *Chatt*-Zyklus vorteilhaft.

Es bestand die Möglichkeit, aus dem linearen Liganden einen zyklischen zu synthetisieren oder mit Hilfe des Templateffekts einen zyklischen Tetraphos-Liganden zu erhalten. Durch den Templat-Effekt kann die Bildung von Polymerisationsprodukten, die als Nebenprodukte entstehen könnten, minimiert werden. Allerdings stellte sich Molybdän nicht als geeignetes Zentralatom heraus, um mppe als einen reaktiven, disekundären Liganden definiert zu koordinieren. Daher standen Metalle wie Palladium, Nickel, Eisen oder Kupfer im Mittelpunkt der aufgeführten Synthesen, um die Zyklisierung durchzuführen. Mit diesen Metallkationen (**M**) wurden  $M(\text{mppe})_2$ -Komplexe synthetisiert. Mppe besitzt zwei reaktive Zentren, die zu einem [2+2]-Adukt reagieren können. Da sie mit Hilfe des formgebenden Metalls in räumlicher Nähe miteinander reagieren können, kann sich das gewünschte zyklische, tetradentate Produkt ausbilden. Für diese Reaktion hat sich Kupfer(I)triflat als geeignetestes Substanz herausgestellt. Auch bei Reaktion des  $\text{Fe(II)(NCS)}_2(\text{mppe})_2$ -Komplexes mit  $\alpha,\omega$ -Dibrompropan wurde eine Zyklisierung beobachtet, allerdings unter deutlich anspruchsvolleren Bedingungen.

Nickel und Palladium konnten nach der Synthese des mppe-Komplexes nicht definiert zur Zyklisierung gebracht werden.

Um möglicherweise direkt am Molybdän zyklische tetradentate Komplexe zu erhalten, wurde als weitere mögliche Strategie die Ringschlussmetathese gewählt. Hierbei handelt es sich um eine katalytische Reaktion zur Verknüpfung von Doppelbindungen. Um auch bei dieser Strategie genau vier Doppelbindungen zu genau einem zyklischen, tetradentaten Liganden (ebenfalls ein [2+2]-Adukt) zu verbinden, wurden mit Hilfe von Templaten die zu verknüpfenden Doppelbindung in räumliche Nähe gebracht. Dies konnte bei Kupfer-, Nickel und Eisen-Komplexen erfolgreich durchgeführt werden. Am Eisen-Komplex ist auch die Zyklisierung gelungen. Die Zyklisierung benötigt jedoch sehr weitgehende weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Isomere und Aufreinigung der Substanzen.

Das Problem diese Reaktion katalytisch durchzuführen liegt daran, dass der verwendete Katalysator und seine Abbauprodukte sowie auch die Edukte und Produkte Phosphin-Komplexe sind, die nicht einfach zu trennen sind. Außerdem ist die anschließende Zuordnung der vielen chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kompliziert.



## 6 Ausblick

Zusammengefasst ist zu sagen, dass es nicht möglich war, direkt aus  $\text{MoCl}_3\text{thf}_3$  mit dem  $prP_4$ -Liganden einen Komplex darzustellen. Die Synthese eines  $N_2$ -Komplexes mit einem zyklischen Liganden durch Zyklisierung von mppe ist ebenfalls nicht gelungen. Auch eine Austauschreaktion von monodentaten Liganden gegen den  $prP_4$ -Liganden hat bisher nicht zum Erfolg geführt.

Das Augenmerk müsste also weiterhin auf der Bildung eines zyklischen  $P_4$ -Liganden liegen. Die Zyklisierung müsste an einem anderen Metall durchgeführt werden, und der Ligand im Anschluss freigesetzt werden. Weiterhin müsste eine Molybdänvorstufe gefunden werden, bei der das sehr acide mppe nicht polymere Strukturen ausbildet.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung eines Allylppe-Komplexes an Molybdän, um durch die Ringschlussmetathese am Molybdän eine Zyklisierung durchzuführen. Wie oben aufgeführt wurde, können sich durch Folgereaktionen viele verschiedene Komplexe bilden. Diese müssen also untereinander und natürlich auch von den Abbauprodukten des *Grubbs*-Katalysators getrennt und bestimmt werden.

Da die Koordinationsversuche mit  $prP_4$  an Molybdän nicht erfolgreich waren, sind neue Strategien nötig, um einen tetradentaten, linearen Liganden zu einem einkernigen Molybdän-Komplex zu koordinieren. Hier scheint die Form des  $prP_4$  nicht mit der Größe, der Position oder den Koordinationsstellen eines  $\text{Mo}(0)$  zusammenzupassen. Vielleicht müsste zusätzlich entsprechend der zentralen Propylen-Gruppe auch die Alkylenbrücke zwischen den terminalen und den asymmetrischen Phosphoratomen verlängert werden. Da es aber keine Anhaltspunkte dafür gibt, ob dies der Grund dafür ist, dass der Ligand nicht planmäßig koordiniert, können als mögliche Ursachen auch der Precursor  $\text{MoCl}_3\text{thf}_3$  oder die Reduktionsmittel genannt werden.





## 7 Kristallografischer Anhang

Table 1. Crystal data and structure refinement for monoclin.

Identification code	Lippe	
Empirical formula	C60 H92 Li4 O8 P4	
Formula weight	1092.98	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.3160(7) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 20.6583(10) Å	$\beta = 119.245(7)^\circ$ .
	c = 13.0996(10) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3144.2(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.154 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.169 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1176	
Crystal size	1.2 x .8 x .6 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.01 to 25.05°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 0, 0 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	5793	
Independent reflections	5535 [R(int) = 0.0440]	
Completeness to theta = 25.05°	99.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5535 / 0 / 352	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1501	
R indices (all data)	R1 = 0.0866, wR2 = 0.1666	
Largest diff. peak and hole	0.395 and -0.388 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

for monoclin.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	147(1)	4610(1)	6864(1)	39(1)
P(2)	-2268(1)	4290(1)	4089(1)	37(1)
O(1)	-2822(2)	4479(1)	6586(2)	52(1)
O(2)	2634(2)	4228(1)	4304(2)	62(1)
O(3)	-3428(2)	5295(1)	1494(2)	44(1)
O(4)	-2221(2)	4107(1)	1266(2)	39(1)
Li(1)	-2028(4)	4900(2)	5860(5)	43(1)
Li(2)	-2049(4)	4772(2)	2414(4)	37(1)
C(1)	55(2)	4057(1)	5693(3)	40(1)
C(2)	-1089(2)	3701(1)	4945(3)	38(1)
C(3)	-2804(3)	3786(2)	6646(3)	52(1)
C(4)	-2701(4)	3610(2)	7795(4)	80(1)
C(5)	-2950(6)	4204(3)	8218(5)	114(2)
C(6)	-2706(5)	4724(2)	7653(4)	85(1)
C(7)	3846(3)	4100(2)	4926(3)	57(1)
C(8)	3963(3)	3393(2)	5184(4)	83(1)
C(9A)	2781(8)	3179(5)	4881(11)	82(3)
C(9B)	2806(10)	3118(5)	4195(12)	81(4)
C(10)	2018(3)	3641(2)	4071(5)	85(1)
C(11)	-3684(3)	5786(2)	2094(3)	56(1)
C(12)	-3290(3)	6408(2)	1799(3)	57(1)
C(13)	-3502(3)	6301(1)	568(3)	49(1)
C(14)	-3645(3)	5570(1)	396(3)	48(1)
C(15)	-1225(3)	3725(2)	1564(4)	73(1)
C(16)	-1613(5)	3059(2)	1215(4)	93(2)
C(17)	-2697(5)	3022(2)	1289(4)	92(2)
C(18)	-3197(3)	3687(2)	901(3)	54(1)
C(19)	370(2)	4064(1)	8049(3)	38(1)
C(20)	342(2)	3384(1)	7997(3)	42(1)
C(21)	499(3)	3013(2)	8941(3)	54(1)
C(22)	713(3)	3293(2)	9981(3)	60(1)

# Kristallografischer Anhang

C(23)	763(3)	3958(2)	10063(3)	57(1)
C(24)	594(3)	4337(2)	9122(3)	48(1)
C(25)	-3544(2)	3789(1)	3492(2)	35(1)
C(26)	-3560(3)	3115(1)	3617(3)	42(1)
C(27)	-4577(3)	2765(2)	3112(3)	49(1)
C(28)	-5622(3)	3066(2)	2462(3)	50(1)
C(29)	-5637(3)	3733(2)	2331(3)	46(1)
C(30)	-4629(2)	4081(1)	2830(3)	41(1)

Table 4. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for monoclin.

P(1)-C(19)	1.822(3)
P(1)-C(1)	1.867(3)
P(1)-Li(2)#1	2.569(5)
P(1)-Li(1)	2.599(5)
P(2)-C(25)	1.810(3)
P(2)-C(2)	1.866(3)
P(2)-Li(1)	2.519(5)
P(2)-Li(2)	2.553(5)
O(1)-C(6)	1.422(4)
O(1)-C(3)	1.435(4)
O(1)-Li(1)	1.940(5)
O(2)-C(10)	1.412(4)
O(2)-C(7)	1.433(4)
O(2)-Li(1)#1	1.942(5)
O(3)-C(11)	1.423(4)
O(3)-C(14)	1.438(4)
O(3)-Li(2)	1.957(5)
O(4)-C(15)	1.423(4)
O(4)-C(18)	1.437(3)
O(4)-Li(2)	1.966(5)
Li(1)-O(2)#1	1.942(5)
Li(2)-P(1)#1	2.569(4)
C(1)-C(2)	1.538(4)
C(3)-C(4)	1.488(5)
C(4)-C(5)	1.449(6)
C(5)-C(6)	1.430(6)

---

C(7)-C(8)	1.490(5)
C(8)-C(9A)	1.491(11)
C(8)-C(9B)	1.558(13)
C(9A)-C(10)	1.420(10)
C(9B)-C(10)	1.458(10)
C(11)-C(12)	1.508(5)
C(12)-C(13)	1.511(5)
C(13)-C(14)	1.526(4)
C(15)-C(16)	1.462(5)
C(16)-C(17)	1.495(7)
C(17)-C(18)	1.502(6)
C(19)-C(20)	1.405(4)
C(19)-C(24)	1.406(4)
C(20)-C(21)	1.381(4)
C(21)-C(22)	1.376(5)
C(22)-C(23)	1.378(5)
C(23)-C(24)	1.382(5)
C(25)-C(26)	1.401(4)
C(25)-C(30)	1.407(4)
C(26)-C(27)	1.387(4)
C(27)-C(28)	1.375(4)
C(28)-C(29)	1.388(4)
C(29)-C(30)	1.374(4)

C(19)-P(1)-C(1)	103.82(13)
C(19)-P(1)-Li(2)#1	105.83(14)
C(1)-P(1)-Li(2)#1	105.30(14)
C(19)-P(1)-Li(1)	104.55(14)
C(1)-P(1)-Li(1)	96.66(14)
Li(2)#1-P(1)-Li(1)	136.57(15)
C(25)-P(2)-C(2)	102.84(13)
C(25)-P(2)-Li(1)	110.71(14)
C(2)-P(2)-Li(1)	94.73(14)
C(25)-P(2)-Li(2)	109.23(14)
C(2)-P(2)-Li(2)	110.78(14)
Li(1)-P(2)-Li(2)	125.49(15)
C(6)-O(1)-C(3)	108.2(3)
C(6)-O(1)-Li(1)	119.9(3)
C(3)-O(1)-Li(1)	118.4(2)

---

C(10)-O(2)-C(7)	109.8(3)
C(10)-O(2)-Li(1)#1	127.4(3)
C(7)-O(2)-Li(1)#1	121.7(2)
C(11)-O(3)-C(14)	106.6(2)
C(11)-O(3)-Li(2)	117.3(2)
C(14)-O(3)-Li(2)	120.2(2)
C(15)-O(4)-C(18)	109.0(3)
C(15)-O(4)-Li(2)	115.6(2)
C(18)-O(4)-Li(2)	115.1(2)
O(1)-Li(1)-O(2)#1	100.0(2)
O(1)-Li(1)-P(2)	111.9(2)
O(2)#1-Li(1)-P(2)	120.2(3)
O(1)-Li(1)-P(1)	112.8(2)
O(2)#1-Li(1)-P(1)	124.7(2)
P(2)-Li(1)-P(1)	87.64(15)
O(3)-Li(2)-O(4)	101.0(2)
O(3)-Li(2)-P(2)	106.1(2)
O(4)-Li(2)-P(2)	111.5(2)
O(3)-Li(2)-P(1)#1	114.3(2)
O(4)-Li(2)-P(1)#1	110.8(2)
P(2)-Li(2)-P(1)#1	112.52(18)
C(2)-C(1)-P(1)	117.59(19)
C(1)-C(2)-P(2)	110.51(19)
O(1)-C(3)-C(4)	106.8(3)
C(5)-C(4)-C(3)	104.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	106.7(4)
O(1)-C(6)-C(5)	107.3(4)
O(2)-C(7)-C(8)	105.9(3)
C(7)-C(8)-C(9A)	104.6(5)
C(7)-C(8)-C(9B)	102.6(5)
C(9A)-C(8)-C(9B)	35.2(5)
C(10)-C(9A)-C(8)	106.0(7)
C(10)-C(9B)-C(8)	100.8(6)
O(2)-C(10)-C(9A)	106.8(5)
O(2)-C(10)-C(9B)	107.6(5)
C(9A)-C(10)-C(9B)	37.4(6)
O(3)-C(11)-C(12)	105.0(3)
C(11)-C(12)-C(13)	104.0(3)
C(12)-C(13)-C(14)	104.3(3)

---

O(3)-C(14)-C(13)	107.1(3)
O(4)-C(15)-C(16)	107.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)	103.4(3)
C(16)-C(17)-C(18)	102.4(3)
O(4)-C(18)-C(17)	105.1(3)
C(20)-C(19)-C(24)	115.9(3)
C(20)-C(19)-P(1)	126.0(2)
C(24)-C(19)-P(1)	118.0(2)
C(21)-C(20)-C(19)	121.5(3)
C(22)-C(21)-C(20)	121.4(3)
C(21)-C(22)-C(23)	118.4(3)
C(22)-C(23)-C(24)	121.0(3)
C(23)-C(24)-C(19)	121.8(3)
C(26)-C(25)-C(30)	115.4(2)
C(26)-C(25)-P(2)	125.6(2)
C(30)-C(25)-P(2)	119.0(2)
C(27)-C(26)-C(25)	122.0(3)
C(28)-C(27)-C(26)	121.1(3)
C(27)-C(28)-C(29)	118.4(3)
C(30)-C(29)-C(28)	120.6(3)
C(29)-C(30)-C(25)	122.6(3)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z+1

Table 5. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for monoclin. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
P(1)	33(1)	30(1)	52(1)	0(1)	19(1)	-6(1)
P(2)	33(1)	31(1)	46(1)	4(1)	18(1)	-2(1)
O(1)	70(2)	38(1)	65(1)	0(1)	46(1)	2(1)
O(2)	44(1)	31(1)	103(2)	0(1)	28(1)	5(1)
O(3)	41(1)	35(1)	56(1)	8(1)	25(1)	7(1)
O(4)	31(1)	32(1)	53(1)	-4(1)	20(1)	0(1)
Li(1)	45(3)	30(2)	62(3)	2(2)	32(2)	3(2)
Li(2)	35(2)	29(2)	47(3)	-1(2)	20(2)	-3(2)
C(1)	30(1)	41(2)	50(2)	4(1)	20(1)	2(1)
C(2)	36(2)	32(1)	45(2)	-1(1)	20(1)	1(1)
C(3)	53(2)	39(2)	74(2)	-2(2)	39(2)	-6(1)
C(4)	106(3)	62(2)	92(3)	12(2)	63(3)	-5(2)
C(5)	192(6)	100(4)	104(4)	17(3)	114(4)	27(4)
C(6)	134(4)	59(2)	87(3)	-13(2)	74(3)	5(3)
C(7)	41(2)	57(2)	72(2)	0(2)	28(2)	1(2)
C(8)	56(2)	60(2)	113(4)	24(2)	25(2)	17(2)
C(9A)	52(5)	55(6)	113(9)	25(6)	19(6)	-4(4)
C(9B)	80(6)	37(4)	158(12)	-8(6)	82(9)	3(4)
C(10)	55(2)	41(2)	139(4)	-8(2)	32(3)	-3(2)
C(11)	58(2)	53(2)	71(2)	11(2)	42(2)	19(2)
C(12)	57(2)	40(2)	71(2)	-4(2)	28(2)	10(2)
C(13)	37(2)	38(2)	65(2)	9(1)	19(2)	-1(1)
C(14)	47(2)	39(2)	55(2)	11(1)	22(2)	2(1)
C(15)	45(2)	65(2)	91(3)	-23(2)	20(2)	18(2)
C(16)	115(4)	46(2)	97(3)	-3(2)	36(3)	27(2)
C(17)	175(5)	41(2)	100(3)	-15(2)	99(4)	-31(3)
C(18)	47(2)	60(2)	56(2)	-13(2)	26(2)	-20(2)
C(19)	22(1)	36(2)	55(2)	-3(1)	19(1)	-4(1)
C(20)	32(1)	34(2)	56(2)	1(1)	20(1)	0(1)
C(21)	39(2)	41(2)	74(2)	13(2)	23(2)	1(1)
C(22)	47(2)	67(2)	63(2)	19(2)	25(2)	2(2)
C(23)	49(2)	69(2)	57(2)	-1(2)	29(2)	-4(2)

# Kristallografischer Anhang

C(24)	40(2)	42(2)	68(2)	-2(2)	30(2)	-3(1)
C(25)	38(2)	32(1)	39(1)	1(1)	22(1)	-2(1)
C(26)	39(2)	34(2)	53(2)	4(1)	21(1)	2(1)
C(27)	48(2)	34(2)	65(2)	-1(1)	27(2)	-7(1)
C(28)	39(2)	46(2)	63(2)	-7(2)	24(2)	-12(1)
C(29)	34(2)	46(2)	59(2)	0(1)	22(1)	3(1)
C(30)	40(2)	30(1)	54(2)	1(1)	25(1)	1(1)

Table 6. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for monoclin.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	225	4309	5171	48
H(1B)	657	3735	6059	48
H(2A)	-1283	3448	5448	45
H(2B)	-1008	3406	4413	45
H(3A)	-2155	3616	6587	62
H(3B)	-3506	3608	6011	62
H(4A)	-3248	3274	7702	96
H(4B)	-1930	3458	8333	96
H(5A)	-3752	4214	8025	137
H(5B)	-2474	4236	9060	137
H(6A)	-3240	5078	7499	102
H(6B)	-1930	4883	8148	102
H(7A)	4216	4349	5645	68
H(7B)	4196	4213	4451	68
H(8A)	4500	3314	6003	100
H(8B)	4230	3168	4711	100
H(9A1)	2626	2750	4533	99
H(9A2)	2696	3166	5575	99
H(9B1)	2835	3049	3477	98
H(9B2)	2599	2716	4429	98
H(10A)	1766	3501	3275	102



# Kristallografischer Anhang

---

H(10B)	1346	3695	4168	102
H(11A)	-3274	5709	2931	67
H(11B)	-4503	5799	1829	67
H(12A)	-2481	6485	2335	69
H(12B)	-3733	6773	1831	69
H(13A)	-2856	6453	487	59
H(13B)	-4193	6525	4	59
H(14A)	-4418	5466	-212	58
H(14B)	-3103	5400	169	58
H(15A)	-699	3747	2399	88
H(15B)	-830	3882	1157	88
H(16A)	-1046	2752	1744	111
H(16B)	-1762	2974	425	111
H(17A)	-2535	2934	2083	111
H(17B)	-3210	2691	772	111
H(18A)	-3685	3701	59	65
H(18B)	-3648	3811	1269	65
H(20)	215	3180	7312	50
H(21)	460	2564	8872	64
H(22)	820	3039	10613	72
H(23)	912	4156	10761	68
H(24)	630	4785	9202	58
H(26)	-2867	2897	4050	51
H(27)	-4553	2318	3215	59
H(28)	-6302	2829	2120	60
H(29)	-6335	3947	1900	56
H(30)	-4665	4528	2727	49

---



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel: "Synthese, Charakterisierung und Metallierung von linearen und zyklischen Tetraphosphosliganden für Modellsysteme der Stickstoff-Fixierung" selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Christian Hoberg

Kiel, den 26.09.2006



## **Danke**

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Felix Tuczek für die Vergabe des interessanten Themas, die Anregungen und die Unterstützung während meiner Tätigkeit in seiner Arbeitsgruppe.

Weiterer Dank geht an Dr. Gerhard Peters für die Anfertigung der NMR-Spektren und seine Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch Marianne Karbstein und Natascha Böres für ihre Hilfe bei der präparativen und analytischen Arbeit.

Uschi Cornelissen und Stephanie Pehlke danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der FIR- und FT-Raman-Spektren und für die Durchführung der Elementaranalysen.

Natürlich gilt auch mein Dank den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die immer mit Rat und Tat zur Stelle waren.



# Lebenslauf:

## **Persönliche Daten**

Name: Christian Hoberg

Anschrift: Eckernförder Str. 56

24116 Kiel

Geburtsdatum/-ort: 04.01.1974 in Otterndorf

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

## **Schulbildung**

1980-84 Grundschule Nordleda

1984-86 Orientierungsstufe Otterndorf

1986-93 Gymnasium Otterndorf

5/1993 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

8/1993 – 11/1994 Zivildienst beim Ordnungs- und Sozialamt Otterndorf

## **Hochschulausbildung**

1994-2001 Studium Chemie (Diplom) Universität Kiel

4/2001-1/2002 Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für

Anorganische Chemie der Universität Kiel

Thema: „Synthese und Charakterisierung zyklischer

Tetraphos-Liganden für die Stickstoff-Fixierung“

ab 2/2002 Promotion bei Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für

Anorganische Chemie der Universität Kiel

Thema: „Synthese, Charakterisierung und Metallierung von linearen und zyklischen Tetraphosliganden für Modellsysteme der Stickstoff-Fixierung“





## 8 Literatur

- 
- <sup>1</sup> A.F.Hollemann, E.Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, **1995**.
- <sup>2</sup> B.K. Burgess, D.J. Lowe *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983.
- <sup>3</sup> R.P. Hausinger, J.B. Howard *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 13486.
- <sup>4</sup> G.D. Watt, K.R.N. Reddy *J. Inorg. Biochem.* **1994**, 53, 281.
- <sup>5</sup> a) K.K. Surerus, M.P. Hendrich, P.D. Christie, D. Rottgardt, W.H. Orme-Johnson, E. Munck *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8579.  
b) R.C. Tittsworth, B.J. Hales *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9763.  
c) G.J. Leigh, C.J. Pickett *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1797.  
d) R.A. Henderson, G.J. Leigh, C.J. Pickett *Adv. Inorg. Chem. and Rad. Chem.* **1983**, 27, 197.  
e) B.E. Smith, M.J. O'Donnell, G. Lang, K. Spartalien *Biochem. J.* **1980**, 191, 449.  
f) J.E. Morningstar, M.K. Johnson, E.E. Case, B.J. Hales *Biochemistry* **1987**, 26, 1795.
- <sup>6</sup> a) J. Kim, D.C. Rees *Nature* **1992**, 360, 553.  
b) J. Kim, D.C. Rees *Science* **1992**, 257, 1677.
- <sup>7</sup> a) O. Einsle, F.A. Tezcan, S.L.A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J.B. Howard *Science* **2002**, 297, 1696.  
b) H.-I. Lee, P.M.C. Laryukhin, R.Y. Igarashi, D.R. Dean, L.C. Seefeldt, B.M. Hoffma *J. Am. Chem. Soc.*; (Communication) **2003**, 125 (19), 5604.
- <sup>9</sup> a) H.B. Deng, R. Hoffmann *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1062.  
b) G.J. Leigh *Science* **1995**, 268, 827.  
c) G.J. Leigh *Eur. J. Biochem.* **1995**, 229, 14.  
d) G.J. Leigh, M. Jimenez-Tenorio *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5862.  
e) G.J. Leigh *New J. Chem.* **1994**, 18, 157.
- <sup>10</sup> a) D. Sellmann, J. Sutter *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 587.  
b) G.J. Leigh *Science* **1998**, 279, 506.  
c) D. Coucouvanis *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 594.  
d) C.J. Pickett *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601.  
e) J. Chatt, J.R. Dilworth, R.L. Richards *Chem. Rev.* **1978**, 78, 589.  
f) R.A. Henderson, G.J. Leigh, C.J. Pickett *Adv. Inorg. Chem. and Rad. Chem.* **1983**, 27, 197.  
g) G.J. Leigh *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 177.  
h) A.E. Shilov *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1409.  
i) T.A. George, J.R.D. DeBord, *In Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems*.  
j) E.I. Stiefe, D. Coucouvanis, W.E. Newtonl, **1993**.  
k) J. Schimpl, H.M. Petrilli, P.E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15772.
- <sup>11</sup> J.B. Howard, D.C. Rees *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, 63, 234.
- <sup>12</sup> J.H. Guth, R.H. Burris, *Biochem* **1983**, 22, 5111.
- <sup>13</sup> F. Studt, B.A. MacKay, M.D. Fryzuk, F. Tuczek *Dalton Trans.* **2006**, 1137.
- <sup>14</sup> a) F. Tuczek, N. Lehnert *Angew. Chem.* **1998**, 110, 19.  
b) F.Studt, L.Morello, N.Lehnert, M.D.Fryzuk, F.Tuczek *J.Chem. Eur.* **2003**, 9, 520-530.
- <sup>15</sup> D.V. Yandulov, R.R. Schrock *Science* **2003**, 301, 76.
- <sup>16</sup> C.E. Laplaza, C.C. Cummins, *Science* **1995**, 268, 861.
- <sup>17</sup> a) F. Studt, V.M.E. Lamarche, G.K.B. Clentsmith, F. Geoffrey, N. Cloke,

- 
- b) F. Tuczek *Dalton Trans.* **2005**, 1052.
- <sup>18</sup> R.N.F. Thorneley, T.G.Spiro, D.J. Lowe *Molybdenum Enzymes*, **1985**.
- <sup>19</sup> B.E. Smith, R.R. Eady *Eur. J. Biochem.* **1992**, 205, 1.
- <sup>20</sup> a) R.N.F. Thorneley, D.J. Lowe *Molybdenum Enzymes*, T.G.Spiro, **1985**.  
b) B.K. Burgess, D.J. Lowe *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983.
- <sup>21</sup> a) R.N.F. Thorneley, D.J. Lowe *Molybdenum Enzymes*, T.G.Spiro, **1985**.  
b) C.J. Pickett *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601.
- <sup>22</sup> a) N. Lehnert, F. Tuczek *Inorg. Chem* **1999**, 38, 1659.  
b) N. Lehnert, F. Tuczek *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1671.
- <sup>23</sup> a) J. Chatt, G.A. Heath, R.L. Richards *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1010.  
b) J. Chatt, G.A. Heath, R.L. Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2074.  
c) J. Chatt, A.J. Pearman, R.L. Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1520.  
d) J. Chatt, A.J. Pearman, R.L. Richards *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1852.  
e) J. Chatt, R.A. Head, G.J. Leigh, C.J. Pickett *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1638.  
f) J. Chatt, M.E. Fakley, P.B. Hitchcock, R.L. Richards, N.T. Luong-Thi *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 345.  
g) G.A. Heath, R. Mason, K.M. Thomas *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 260.  
h) T. Takahashi, Y. Mizobe, M. Sato, M. Hidai *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7461.  
i) T.A. George, R.C. Tisdale *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5157.  
j) T.A. George, B.B. Kaul *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4969.  
k) T.A. George, B.B. Kaul, Q. Chen, J. Zubieta *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1706.  
l) M. Abu Bakar, D.L. Hughes, W. Hussain, G.J. Leigh, C.J. Mcdonald, H. Mohd.-Ali *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2545.  
m) J.E. Barclay, A. Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, C.J. Mcdonald, M. Abu, H.M. Bakar *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2503.  
n) M. Jimenez-Tenorio, M.C. Puerta, P. Valerga, D.L. Hughes *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2431.  
o) A. Galindo, A. Hills, D.L. Hughes, R.L. Richards, M. Hughes, J. Mason *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 283.
- <sup>24</sup> a) R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani *Coord. Chem. Rev* **1996**, 147, 299.  
b) V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1771.
- <sup>25</sup> E. Carmona, J.M. Marin, M. L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Rogers *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3014.
- <sup>26</sup> a) A. Galindo, A. Hills, D.L. Hughes, R.L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 283.  
b) A. Galindo, A. Hills, D.L. Hughes, R.L. Richards, M. Hughes, J. Mason *J. Chem.Soc., Dalton Trans.* **1990**, 283.
- <sup>28</sup> a) J.E. Barclay, A Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, C.J. Macdonald, M. Abu Bakar, H. Mohd.-Ali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2503.  
b) K.H.Horn, N.Lehnert, F.Tuczek *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1076-1086.
- <sup>29</sup> Y. Aliah, S.K. Ibrahim, M. A.armin, F. Volant, C. J. Pickett *J. Chem. Soc.Dalton. Trans* **1997**, 4807.
- <sup>30</sup> D.V. Yandulov, R.R. Schrock, A.L. Rheingold, C. Ceccarelli, W.M. Davis *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 796.
- <sup>31</sup> F. Studt, F. Tuczek *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5783.

- 
- <sup>32</sup> L. Horner, W. Heupt *Phosphorus* **1975**, 5, 139.
- <sup>33</sup> a) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Vol. XII/1 46, **1963**, Thieme Verlag, Stuttgart.  
b) K. Issleib, H.O. Fröhlich *Z. Naturforsch.* **1959**, B 14B, 349.  
c) K. Issleib, A. Tzschach *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1118.  
d) J.M. Brown, B.A. Murrer *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 581.
- <sup>34</sup> K. Issleib, H. R. Roloff *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2091.
- <sup>35</sup> a) T. Chou, Y. Yuang, C. Tsao *J. Chem. Res.* **1985**, S, 18.  
b) T. Chou, Y. Yuang, C. Tsao *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4329.
- <sup>36</sup> H.M. Budzelaar, J. A. van Doorn, N. Meijboom *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas.* **1991**, 110, 420.
- <sup>37</sup> H.W. Hewertson, H.R. Watson *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- <sup>38</sup> a) C.P. Andrieux, J.M. Saveant, D. Zann *Nouveau Journal de Chimie* **1984**, 8, 211.  
b) H.O. Villar, E.A. Castro, R. A. Rossi *Z. Naturforsch* **1984**, 39A, 49.
- <sup>39</sup> R.A. Rossi, J.F. Bunnett *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 112.
- <sup>40</sup> W. Kaim, H. Bock *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1576.
- <sup>41</sup> K.W. Browsers *Radical Ions* **1968**, Interscience Publisher, Chapter 5, New York.
- <sup>42</sup> H.E. Zimmermann, *Tetrahedron* **1961**, 16, 169.
- <sup>43</sup> J. Dogan, J. B. Schulte, G.F. Schwiegers, S. B. Wild *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 951.
- <sup>44</sup> P. Brooks, M. J. Gallagher, A. Sarroff *Aust. J. Org. Chem.* **1987**, 40, 1341.
- <sup>45</sup> a) K. Issleib, K. Standtke *Chem. Ber.* **1963**, 96, 279.  
b) K. Issleib, H. Weichmann *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2197.  
c) R. B. King, P. N. Kapoor *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4158.
- <sup>46</sup> a) S.O. Grim, R. P. Molenda *Phosphorus* **1974**, 4, 189.  
b) A.D. Britt, E. T. Kaiser *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 2775.
- <sup>47</sup> B. R. Kimpton, W. McFarlane, A. S. Muir, P. G. Patel, J. L. Bookham *Polyhedron* **1993**, 12, 2525.
- <sup>48</sup> A.L. Aiely, G.F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1588.
- <sup>49</sup> M.T. Bautista, K. A. Earl, P. A. Maltby, R. H. Morris, *Can. J. Chem* **1994**, 72, 547.
- <sup>50</sup> a) R.B. King, R.N. Kapoor, M.S. Saran, P.N. Kapoor *Inorg. Chem.* **1971**, 10(9), 1851.  
b) R.B. King, P.N. Kapoor *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (17), 4158.  
c) M. Bacci, S. Midollini, P. Stoppioni, L. Sacconi *Inorg. Chem.* **1973**, 12, (8), 1801.  
d) C.A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, P. Stoppioni *J. Organomet. Chem.* **1980**, 205, 193.  
e) H. Goller, P. Brüggeller *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 197, 75.  
f) K. Dillinger, W. Oberhauser, C. Bachmann; P. Brüggeller *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 13, 13.  
g) M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3691.  
h) P. Brüggeller *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 45.  
i) P. Brüggeller, T. Hübner *Acta Cryst.* **1990**, C46, 388.  
j) W. Oberhauser, C. Bachmann, P. Brüggeller *Polyhedron* **1995**, 14 (6), 787.
- <sup>51</sup> a) J.-D. Chen, F.A. Cotton *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 6.  
b) J.-D. Chen, F.A. Cotton, B. Hong *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2343.
- <sup>52</sup> a) J.M. Brown, L.R. Canning *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, 179.  
b) D.L. Du Bois, W.H. Myers, D.W. Meek *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1011.
- <sup>53</sup> a) M. Bacci, S. Midollini, P. Stoppioni, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 8, 1801.

- 
- b) M. Bacci, C. A. Ghilardi, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 10, 2398-2403.
- <sup>54</sup> C.M. Habeck *Dissertation* Universität Kiel, **2003**.
- <sup>55</sup> C.M. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek *Organometallics* **2004**, 23, 3252.
- <sup>56</sup> M. Baacke, S. Morton, O. Stelzer, W. S. Sheldrick *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1343.
- <sup>57</sup> a) P.E. Garrou, *Inorg. Chem.* **1975**, 1435.  
b) S.O. Grim, W.L. Briggs, R.C. Barth, C.A. Tolman, J.P. Jesson, *Inorg. Chem.* **1974**, 1095.  
c) B.E. Mann, C. Masters, B.L. Shaw, R.M. Slade, R.E. Stainbank *Inorg. Chem.* **1971**.  
d) G. Johannsen, O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **1975**, 1259.  
e) O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **1975**, 2232.  
f) S. Hietkamp, D.J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet.* **1977**, 189.
- <sup>58</sup> C.J. Pedersen *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 2495.
- <sup>59</sup> L.N. Markovskii, V.I. Kalcenko, *Zh. Vses. Khim. O-va im. D. I. Mendeleeva* **1985**, 30, 528.
- <sup>60</sup> H. N. Stokes *J. Am. Chem. Soc.* **1897**, 19, 782.
- <sup>61</sup> a) E.P. Kyba, A.M. John, B. Brown, C. W. Hudson, M.J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki, R.E. Davis *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 139.  
b) E.P. Kyba, C.W. Hudson, M.J. McPhaul, A.M. John *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8053.  
c) E.P. Kyba, S.S.P. Chou *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 449.  
d) E.P. Kyba, S.S.P. Chou *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7012.  
e) M.A. Fox, K.A. Champbell, E. P. Kyba *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4163.  
f) E.P. Kyba, S.T. Liu *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1613.
- <sup>62</sup> a) L. Horner, P. Wallach, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1975**, 6, 63.  
b) L. Horner, P. Wallach, H. Kunz, *Phosphorus Sulfur* **1978**, 5, 171.  
c) E.P. Kyba, C.W. Hudson, M.J. McPhaul, A.M. John *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8053.  
d) R.E. Davis, C. W. Hudson, E. P. Kyba *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3642.  
e) E. P. Kyba, R. E. Davis, C. W. Hudson, A. M. John, S. B. Brown, M. J. McPhaul, S. T. Lui, A. C. Glover *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3868.  
f) E.P. Kyba, C.N. Clubb, S.B. Larson, V.J. Schueler, R.E. Davis *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2141.
- <sup>63</sup> a) C. Toulhoat, M. Vidal, M. Vincens *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1993**, 78, 119.  
b) M. Vincens, F. Gong-Cheng, J. T. Grimaldo-Möron, M. Vidal *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6247.  
c) C. Toulhoat, M. Vincens, M. Vidal *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 647.
- <sup>64</sup> P.B. Savage, J.M. Desper, S.H. Gellmann *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2107.
- <sup>65</sup> L.T. Scott, M.J. Unno *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7832.
- <sup>66</sup> a) L. Horner, H. Kunz, P. Walach *Phosphorus* **1975**, 6, 63.  
b) L. Horner, H. Kunz, P. Walach *Phosphorus Sulfur* **1978**, 5, 171  
c) M. Vincens, J.T. Grimaldo-Möron, R. Psqualini, M. Vidal *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1259.
- <sup>67</sup> a) H. Christol, H.J. Cristau, F. Fallot, P. Hullot *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2591.  
b) H.J. Cristau, I. Chiche, F. Fallouh, P. Hullot, G. Renard, H. Christol *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 191.
- <sup>68</sup> M. Vincens, J. T. Grimaldo-Möron, M. Vidal *Tetrahedron Lett.* **1991**, 47, 403.
- <sup>69</sup> a) G. Wittig, A. Maercker *Chem. Ber.* **1964**, 97, 747.  
b) D. Hellwinkel *Chem. Ber.* **1965**, 98, 578.

- c) D. Hellwinkel, W. Lindner *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1497.
- <sup>70</sup> H. Schidbaur, H.P. Scherm, U. Schubert *Chem. Ber.* **1978**, 111, 764.
- <sup>71</sup> W. Marty, G. Schwarzenbach *chimia* **1970**, 24, 431.
- <sup>72</sup> a) R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 375.  
b) R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3624.
- <sup>73</sup> a) D.J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick *Chem. Ber.* **1986**, 119, 349.  
b) C. Toulhoat, M. Vidal, M. Vincens *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1992**, 71, 127.
- <sup>74</sup> a) C. Toulhoat, m. Vincens, M. Vidal *Bull. Soc. Chim. Fr* **1993**, 130, 647.  
b) B. Lambert, J. F. Desreux *Synthesis* **2000**, 12, 1668.
- <sup>75</sup> a) T. A. DelDonno, W. Rosen *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 8051.  
b) T. A. DelDonno, W. Rosen *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3714.
- <sup>76</sup> a) B.N. Diel, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4700.  
b) B.N. Diel, P.F. Brandt, R.C. Haltiwanger, M.L.J. Hackney, A.D. Norman *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2811.
- <sup>77</sup> D.J. Brauer, T. Lebbe, O. Stelzer *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 438.
- <sup>78</sup> D.J. Brauer, F. Dörenbach, T. Lebbe, O. Stelzer *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1785.
- <sup>79</sup> a) L. Horner, P. Wallach, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1975**, 6, 63.  
b) L. Horner, P. Wallach, H. Kunz *Phosphorus Sulfur* **1978**, 5, 171.
- <sup>80</sup> L. Horner, H. Kunz *Chem. Ber.* **1971**, 104, 717.
- <sup>81</sup> G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Britzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- <sup>82</sup> a) R.H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413 - 4450.  
b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124 - 2144; *Angew. Chem., Int. Engl.* **1997**, 36, 2036.  
c) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, 4, 285.  
d) S.K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371.  
e) R.H. Grubbs, S.J. Miller, G.C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446.  
f) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1981 - 1984; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1833.  
g) T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- <sup>83</sup> R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875
- <sup>84</sup> P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- <sup>85</sup> G.C. Fu, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9856.
- <sup>86</sup> A. Fürstner, *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- <sup>87</sup> A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3141 - 3172; *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3012.
- <sup>88</sup> A. Fürstner, O.R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, 3, 449.
- <sup>89</sup> R.H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, 243, 907.
- <sup>90</sup> D. Tindall, J. H. Pawlow, K. B. Wagener, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, 1, 183.
- <sup>91</sup> A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1292 - 1294; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 1234.
- <sup>92</sup> a) D.J. O'Leary, H.E. Blackwell, R.A. Washenfelder, R.H. Grubbs *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7427.

- b) H.E. Blackwell, D.J. O'Leary, A.K. Chatterjee, R.A. Washenfelder, D.A. Bussmann, R.H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58.
- <sup>93</sup> M.E. Maier *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2153 - 2157, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2073.
- <sup>94</sup> A. Fürstner, *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.  
A. Fürstner, *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- <sup>96</sup> E.L. Dias, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- <sup>97</sup> M. Ulman, R.H. Grubbs *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202.
- <sup>98</sup> a) W.A. Herrmann, C. Köcher *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257 - 2282; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.  
b) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787.
- <sup>99</sup> A. Maureen Rouhi, *Chemical & Engineering News*, **2002**, *23*, 29-37.
- <sup>100</sup> Y. Morisaki, Y. Ouchi, T. Fukui, K. Naka, Y. Chujo *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7011.
- <sup>101</sup> T. Imamoto, J. Watanabe, Y. Wada, H. Masuda, H. Yxamada, H. Tsuruta, S. Matsukawa, K. Yamaguchi *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1635.
- <sup>102</sup> M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3691.
- <sup>103</sup> A.J. Price, P.G. Edwards *Chem. Commun.* **2000**, 899.
- <sup>104</sup> D.J. Jones, P.G. Edwards, R.p. Tooze, T. Albers *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1045.
- <sup>105</sup> P.G. Edwards, J.S. Fleming, S.S. Liyanage *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4563.
- <sup>106</sup> D.D. Perrin, W.L.F. Armarego *Purification of Lab. Chem.* Pergamon Press.
- <sup>107</sup> F.W. Hoffmann, T.R. Moore *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1150.
- <sup>108</sup> N. Weferling, R. Schmutzler *Chem Ber.* **1989**, *122*, 1465-1471.
- <sup>109</sup> S.B. Wild et al. *J. Org. Chem.* **2000**, Vol 65, No. 4, 951-957.
- <sup>110</sup> R.G. Salomon, J. K. Kochi *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1889.
- <sup>111</sup> M. Hidai, Y. Mizabe *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115-1133.
- <sup>112</sup> S.O.Grim, R.C.Barth *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 327.  
R.F.Struck, Y.F.Shealy *J. Med. Chem.* **1966**, *9*, 414.
- <sup>113</sup> P. Brooks, D.C. Craig, M.J. Gallagher, A.D. Rae, A. Sarroff *J. of Organomet. Chem.*, *323*, C1-C4
- <sup>114</sup> D.M. Anderson, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, I. Moss *Inorganica Chimica Acta Let.* **1988**, 157.
- <sup>115</sup> P. Brooks, D.C. Craig, M.J. Gallagher, A.D. Rae, A. Sarroff *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C1.  
R.A. Bartlett, M.M. Olmstead, P.P. Power *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1243.
- <sup>116</sup> D.M. Anderson, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, W.-P. Leing, J.A. Zora *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, C13.  
D.M. Anderson, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, I. Moss *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 157  
P. Brooks, D.C. Craig, M.J. Gallagher, A.D. Rae, A.Sarroff *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C1.